

ADALBERTO BAPTISTA

**AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DE RECUPERAÇÃO DE
METAIS DE CATALISADORES EQUILIBRADOS ATRAVÉS
DA TÉCNICA DE REMEDIAÇÃO ELETROCINÉTICA**

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais e Processos, Área de Concentração de Engenharia e Ciência dos Materiais, do Setor de Tecnologia, da Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Haroldo de A. Ponte

Co-Orientador: Prof. Dr Vsevolod Myrmirine

Curitiba

2005

ADALBERTO BAPTISTA

**AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DE RECUPERAÇÃO DE
METAIS DE CATALISADORES EQUILIBRADOS ATRAVÉS
DA TÉCNICA DE REMEDIAÇÃO ELETROQUÍMICA**

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais e Processos, Área de Concentração de Engenharia e Ciência dos Materiais, do Setor de Tecnologia, da Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Haroldo de A. Ponte

Co-Orientador: Prof. Dr Vsevolod Myrmine

Curitiba

2005

MENSAGEM

A inteligência sem amor, te faz perverso.

A justiça sem amor, te faz implacável.

A diplomacia sem amor, te faz hipócrita.

O êxito sem amor, te faz arrogante.

A riqueza sem amor, te faz avaro.

A docilidade sem amor te faz servil.

A pobreza sem amor, te faz orgulhoso.

A beleza sem amor, te faz ridículo.

A autoridade sem amor, te faz tirano.

O trabalho sem amor, te faz escravo.

A simplicidade sem amor, te deprecia.

A oração sem amor, te faz introvertido.

A lei sem amor, te escraviza.

A política sem amor, te deixa egoísta.

A fé sem amor te deixa fanático.

A cruz sem amor se converte em tortura.

A vida sem amor... não tem sentido.....

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus pelo dom da vida e por me tornar uma pessoa de bem.

Agradeço aos meus pais, Gilberto Baptista e Alda Duda Baptista, que sempre me apoiaram e sempre estiveram presentes em todos os momentos da minha vida.

Agradeço aos meus irmãos, Herculano, Luzia, Antonio, Sérgio e Adriano, pelo apoio e pela grande felicidade de tê-los como irmãos.

Agradeço à minha namorada Andréa Lordello Teixeira, pelo amor, carinho, companheirismo e pelas palavras de incentivo nos momentos mais importantes.

Agradeço ao meu orientador, Prof. Dr. Haroldo de Araújo Ponte, pelo grande apoio e amizade no desenvolvimento deste trabalho.

Agradeço à Universidade Federal do Paraná e ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia – PIPE, pela oportunidade de realização deste trabalho.

Agradeço a todos os meus amigos do Grupo de Eletroquímica Aplicada (GEA), Patrícia, Nice, Débora, Viviane, Eduardo, Márcio, Sandra, Marisa e a todos os amigos não citados pelo apoio e incentivo nas horas de dificuldade.

Agradeço ao Laboratório de Minerais e Rochas (LAMIR), em especial às Técnicas Luciane Lemos do Prado e Elisiane Höpper Pescini, pela paciência e colaboração na realização das análises.

Agradeço a todas as pessoas que, de alguma maneira, me ajudaram a realizar mais este sonho.

Adalberto Baptista

SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS	iv
LISTA DE FIGURAS	v
LISTA DE EQUAÇÕES	viii
LISTA DE SÍMBOLOS	ix
RESUMO	xi
aBSTRACT	xii
1. INTRODUÇÃO	1
2. REMEDIAÇÃO ELETROKINÉTICA – ESTADO DA ARTE	3
2.1 ELECTROKINETICS, INC.	3
2.2 GEOKINETICS INTERNATIONAL, INC.....	7
2.3 ISOTRON CORPORATION	11
2.4 BATTELLE MEMORIAL INSTITUTE	13
2.5 CONSORTIUM PROCESS	14
2.5.1 DESCRIÇÃO DA TECNOLOGIA LASAGNA	18
2.6 PROCESSO SANDIA	20
3. METAIS PESADOS - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	22
3.1 EFEITOS DOS METAIS PESADOS	24
3.2 METAIS PESADOS PRESENTES NO CATALISADOR DE EQUILÍBRIO	26
3.3 CARACTERÍSTICAS DO NÍQUEL	27
3.3.1 PROPRIEDADES FÍSICAS DO NÍQUEL	28
3.3.2 PROPRIEDADES QUÍMICAS DO NÍQUEL	30
3.3.3 ANÁLISE QUALITATIVA DE ÍONS NÍQUEL.....	30
3.4 CARACTERÍSTICAS DO VANÁDIO.....	32
3.4.1 PROPRIEDADES FÍSICAS DO VANÁDIO	33
3.4.2 PROPRIEDADES QUÍMICAS DO VANÁDIO	33
3.5 AÇÃO DO VANÁDIO SOBRE O CATALISADOR.....	35
3.6 PROCESSOS DE RECUPERAÇÃO DE METAIS	36
4. CATALISADORES DE CRAQUEAMENTO	38
4.1 CATALISADORES NATURAIS.....	39

4.2	CATALISADORES AMORFOS.....	39
4.3	CATALISADORES ZEOLÍTICOS	40
4.3.1	COMPOSIÇÃO DOS CATALISADORES ZEOLÍTICOS	40
4.4	CRAQUEAMENTO CATALÍTICO	43
4.5	DESCRIÇÃO DO PROCESSO DE CRAQUEAMENTO	44
5.	REMEDIÇÃO ELETROQUÍMICA – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	49
5.1	INTRODUÇÃO.....	49
6	MATERIAIS E MÉTODOS	63
6.1	MATERIAIS	63
6.1.1	REATOR ELETROQUÍMICO	64
6.1.2	FONTE DE POTENCIAL.....	65
6.1.3	BOMBA DOSADORA PERISTÁLTICA	65
6.1.4	ELETROLITO.....	65
6.1.5	CATALISADOR DE EQUILÍBRIO	65
6.2	MÉTODOS.....	66
6.2.1	METODOLOGIA DE PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS	66
6.2.2	PREPARAÇÃO E MONTAGEM DO REATOR ELETROQUÍMICO	67
6.2.3	PREPARAÇÃO DO ELETROLITO SUPORTE	68
6.2.4	METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....	68
6.3	MATRIZ DE REALIZAÇÃO DOS EXPERIMENTOS.....	69
6.4	CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR DE EQUILÍBRIO.....	80
6.4.1	ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X	81
6.4.2	XPS/ESCA (X-RAY PHOTOELECTRON SPECTROSCOPY / ELECTRON SPECTROSCOPY FOR CHEMICAL ANALYSIS)	82
6.4.3	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	84
6.4.4	ESPECTROSCOPIA DE DISPERSÃO DE ELÉTRONS.....	85
6.5	MEDIDAS DE CONCENTRAÇÃO	70
6.6	MEDIDAS DE PH	71
6.7	CRITÉRIOS A SEREM UTILIZADOS	71
7	APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS.....	80

7.1	RESULTADOS DA CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR DE EQUILÍBRIO por de fluorescência de raios x.....	87
7.2	ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA.....	87
7.3	LAVAGEM COM ÁGUA DEIONIZADA (“BRANCO”).....	89
7.4	APLICAÇÃO DE LAVAGEM ÁCIDA.....	91
7.5	APLICAÇÃO DE POTENCIAL ELÉTRICO.....	96
7.6	APLICAÇÃO DE LAVAGEM ÁCIDA E POTENCIAL ELÉTRICO	101
8	CONCLUSÕES	100
9	Sugestões para trabalhos futuros	101
10	REFERÊNCIAS	102
ANEXO 1: MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DO CATALISADOR DE EQUILÍBRIO ANTES E DEPOIS DE REMEDIADO		107
ANEXO 2: ANÁLISES DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X		109

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Principais Fontes e Impactos de Metais Pesados	25
Tabela 2: Matriz de Realização dos Experimentos	70
Tabela 3: Caracterização do Catalisador de Equilíbrio Através de FRX	81
Tabela 4: Concentração dos Elementos Obtidos Através de EDS	86
Tabela 5: Concentração de Metais do Catalisador de Equilíbrio	87
Tabela 6: Porcentagem de Metais Dessorvidos	106

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Esquema da pluma contaminada e estacionada por um material eletrocinético (GII in EPA, 1997)	9
Figura 2: Arranjo do Eletrodo Isotron (Fonte: Isotron Corporation world wide web site em http://www.isotron.com)	12
Figura 3: ELECTROSORB™ Cell (Fonte: Isotron Corporation, Electrolytic Migration Technology For Metals Decontamination, July 1992)	13
Figura 4: Processo eletroacústico de descontaminação do solo	14
Figura 5: Diagrama esquemático do processo de Lasagna	15
Figura 6: Remediação integrada no local: Consortium	16
Figura 7: Diagrama de Equilíbrio Potencial - pH para o Sistema Água / Níquel a 25°C (Referência: POURBAIX, 1996)	32
Figura 8: Diagrama de equilíbrio Potencial - pH para o Sistema Água / Vanádio a 25°C (Referência: POURBAIX, 1996)	35
Figura 9: Faujasita e Célula Unitária da Zeólita Y (BEMVINDO da L., A., 1995)...	38
Figura 10: Esquema do Processo de Craqueamento Catalítico Fluido	48
Figura 11: Eletroosmose e Eletromigração de Íons (Acar e Alshawabkeh, 1996)..	50
Figura 12: Desenvolvimento do Fluxo Eletrosmótico: 1. Aplicação de campo, 4. Condições de Fluxo Completamente Desenvolvido (PAMUCKU S., 2004)	53
Figura 13: Diagrama esquemático da eletroforese do carregamento de partículas sob um campo elétrico.	58
Figura 14: Conceito da extração eletrocinética de contaminantes (YEUNG, 1997)	60
Figura 15: Arranjo experimental (a) Reator Eletrocinético, (b) Bomba Peristáltica, (c) Fonte de Potencial.	63
Figura 16: Representação Esquemática do Reator Eletrocinético Utilizado	64
Figura 17: Equipamento de Fluorescência de Raios-X	82
Figura 18: Gráfico XPS / ESCA para o Catalisador de Equilíbrio	83
Figura 19: Microscopia Eletrônica do Catalisador de Equilíbrio: a) Antes da Remediação e b) Depois da Remediação	85
Figura 20: Gráfico da Caracterização do Catalisador Através de EDS	86

Figura 21: Concentração de Níquel (mg/L) em função da distância do reator (cm) tendo como parâmetro o tempo (obtidos pela Análise de EAA).....	88
Figura 22: Concentração de Níquel (mg/L) em função do tempo (h) obtidos pela Análise de EAA.	88
Figura 23: Concentração de Metais em Função da Distância do Ânodo para o “Branco” para um Tempo de Experimento de 96 h Analisados por FRX	90
Figura 24: pH em função do Tempo (h) para Potencial Elétrico e Resíduo Saturado com Água Deionizada	91
Figura 25: EXPERIMENTO 1 - Concentração de Metais em função da Distância para $C_{H_2SO_4} = 0,5$ Mol/L na Condição de Lavagem Ácida para um Tempo de Experimento de 96 h Analisados por FRX	92
Figura 26: EXPERIMENTO 1 - pH em função do Tempo (h) para $C_{H_2SO_4} = 0,5$ Mol/L para Lavagem Ácida.....	92
Figura 27: EXPERIMENTO 2 - Concentração de Metais (mg/L) em função da Distância (cm) para $C_{H_2SO_4} = 1,0$ Mol/L na Condição de Lavagem Ácida para um Tempo de Experimento de 96 h Analisados por FRX	93
Figura 28: EXPERIMENTO 2 - pH em função do Tempo (h) para $C_{H_2SO_4} = 1,0$ Mol/L para Lavagem Ácida.....	94
Figura 29: EXPERIMENTO 3 - Concentração de Metais (mg/L) em função da Distância (cm) para $C_{H_2SO_4} = 2,0$ Mol/L na Condição de Lavagem Ácida para um Tempo de Experimento de 96 h Analisados por FRX	95
Figura 30: EXPERIMENTO 3 - pH em função do Tempo (h) para $C_{H_2SO_4} = 2,0$ Mol/L para Lavagem Ácida.....	95
Figura 31: Concentração de Metais (mg/L) em função da Distância (cm) para $C_{H_2SO_4} = 0,5$ Mol/L na Condição de Potencial Elétrico para um Tempo de Experimento de 96 h Analisados por FRX	97
Figura 32: pH em função do Tempo (h) para $C_{H_2SO_4} = 0,5$ Mol/L para Potencial Elétrico	98
Figura 33: Concentração de Metais (mg/L) em função da Distância (h) para $C_{H_2SO_4} = 1,0$ Mol/L na Condição de Potencial Elétrico para um Tempo de Experimento de 96 h Analisados por FRX	99

Figura 34: pH em função do Tempo (h) para $C_{H_2SO_4} = 1,0 \text{ Mol/L}$ para Potencial Elétrico	99
Figura 35: Concentração de Metais (mg/L) em função do Distância (cm) para $C_{H_2SO_4} = 2,0 \text{ Mol/L}$ na Condição de Potencial Elétrico para um Tempo de Experimento de 96 h Analisados por FRX	100
Figura 36: pH em função do Tempo (h) para $C_{H_2SO_4} = 2,0 \text{ Mol/L}$ para Potencial Elétrico	101
Figura 37: Concentração de Metais (mg/L) em função da Distância (cm) para $C_{H_2SO_4} = 0,5 \text{ Mol/L}$ na Condição de Potencial Elétrico + Lavagem Ácida para um Tempo de Experimento de 96 h Analisados por FRX	103
Figura 38: pH em função do Tempo (h) para $C_{H_2SO_4} = 0,5 \text{ Mol/L}$ para Potencial Elétrico + Lavagem Ácida	103
Figura 39: Concentração de Metais (mg/L) em função da Distância (cm) para $C_{H_2SO_4} = 1,0 \text{ Mol/L}$ na Condição de Potencial Elétrico + Lavagem Ácida para um Tempo de Experimento de 96 h Analisados por FRX	104
Figura 40: pH em função do Tempo (h) para $C_{H_2SO_4} = 1,0 \text{ Mol/L}$ para Potencial Elétrico + Lavagem Ácida	104
Figura 41: Concentração de Metais (mg/L) em função da Distância (cm) para $C_{H_2SO_4} = 2,0 \text{ Mol/L}$ na Condição de Potencial Elétrico + Lavagem Ácida para um Tempo Experimento de 96 h Analisados por FRX	105

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1: Fórmula Estrutural de uma Zeólita	41
Equação 2: Mobilidade Iônica à diluição Infinita	51
Equação 3: Velocidade de Eletromigração Iônica	52
Equação 4: Fluxo Eletroosmótico	54
Equação 5: Velocidade Eletroosmótica	54
Equação 6: Quantidade Molar de Elétrons Transferidos	55
Equação 7: Formação de Gás Hidrogênio Devido à Eletrólise da Água:	56
Equação 8: Formação de Gás Hidrogênio Devido ao Eletrólito Suporte:	56
Equação 9: Redução do Oxigênio Devido ao Oxigênio Dissolvido:	57
Equação 10: Redução da Água com Formação de Oxigênio	57

LISTA DE SÍMBOLOS

FCC	Craqueamento Catalítico Fluido
CE	Catalisador Equilibrado
E-CAT	Equilibrium Catalyst
EDS	Espectroscopia de Dispersão de Elétrons
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
FRX	Fluorescência de Raios X
EAA	Espectroscopia de Absorção Atômica
u_m	Mobilidade Iônica ($\text{mol} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{N}^{-1}$)
z	Valência ou Carga do Íon
F	Constante de Faraday (C/mol)
R	Constante Universal dos Gases
T	Temperatura Absoluta (K)
D^*	Coefficiente de Difusão Efetiva do Íon
$\partial f / \partial x$	Campo Elétrico (V/m)
Q_e	Fluxo Eletroosmótico ($\text{L} \cdot \text{h}^{-1}$)
k_e	Condutividade Eletroosmótica $\text{m}^2 \cdot (\text{V} \cdot \text{s})^{-1}$
$\Delta \phi / \Delta x$	Força Campo Elétrico (V^{-1})
A	Área da Seção Transversal (m^2)
v_∞	Velocidade Eletroosmótica ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$)
ε	Permitividade da Solução ($\text{A}^2 \cdot \text{s}^2 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$)
ζ	Potencial Zeta (V)

μ	Viscosidade Dinâmica ($\text{N}\cdot\text{s}\cdot\text{m}^{-2}$)
v_{em}	Velocidade de Eletromigração
Q	Quantidade de elétrons transferidos (mol)
I	Corrente Elétrica (A)
t	Tempo (s)

RESUMO

O objetivo deste trabalho é avaliar o potencial de reutilização de catalisadores de equilíbrio em processos de tratamento de metais de efluentes industriais aumentando-se assim o ciclo de vida de catalisadores equilibrados e reduzindo o impacto ambiental.

A avaliação do potencial de reutilização de catalisadores foi realizada através da recuperação de Níquel e Vanádio adsorvidos. Utilizou-se no trabalho a técnica de Remediação Eletrocinética a fim de se avaliar a capacidade de dessorção dos metais por parte do catalisador. Através de um gradiente elétrico aplicado no meio contaminado, os íons movem-se em direção ao eletrodo de carga oposta por migração e o fluido intersticial movimenta-se até o eletrodo por eletrosmose.

Caracterizou-se primeiramente o resíduo a ser tratado através de técnicas de Espectroscopia de Fluorescência de Raios X, Espectroscopia Dispersiva de Elétrons (EDS) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Por meio das técnicas de Fluorescência de Raios X e Espectroscopia Dispersiva de Elétrons foi possível detectar quais eram os elementos presentes no catalisador e em quais concentrações esses elementos estavam presentes.

A concentração medida por meio das técnicas de Espectroscopia de Absorção Atômica (EAA) e pela técnica de Fluorescência de Raios X mostraram um crescente acúmulo de metais na região do cátodo.

Os resultados dos experimentos mostraram um potencial para a remoção seletiva de Vanádio dos catalisadores de equilíbrio. Esses resultados mostraram também uma relação direta da extração de metais com concentração do eletrólito suporte.

Palavras-chave: Catalisadores de Equilíbrio, FCC, Remediação Eletrocinética, Níquel, Vanádio.

ABSTRACT

The purpose of this work is to describe the feasibility evaluation using FCC catalyst for treatment of metals from industrial wastes increasing the lifetime of the spent catalysts and reducing the environmental impact in oil cracking area.

The evaluation of the potential of reutilization of catalysts was accomplished through the recovery of Nickel and Vanadium adsorbed. It was used in the work Electrokinetic Remediation technique in order to evaluate the capacity of desorption of the metals on the part of the catalyst. Through an applied electric gradient in the half polluted, the ions move in direction to the eletrodo of opposite charge for migration and the fluid intersticial it is moved until the eletrodo by eletrosmose.

It was characterized the residue firstly to be treated through techniques of Fluorescence X-Ray Spectroscopy, Electrons Dispersive Spectroscopy and Electronic Microscopy of Sweeping. Through the techniques of Fluorescence X-Ray Spectroscopy and Electrons Dispersive Spectroscopy it was possible to detect which were the present elements in the catalyst and in that concentrations those elements were present.

The concentration measured through the techniques of Spectroscopic of Atomic Absorption (EAA) and for the technique of Fluorescence X-Ray Spectroscopy they showed a crescent accumulation of metals in the area of the cathode.

The results of the experiments showed a potential for the selective removal of Vanadium of the equilibrium catalysts. Those results also showed a direct relationship of the extraction of metals with concentration of the eletrólito it supports, larger the percentage of extracted metals of the residue.

Key-words: Equilibrium Catalysts, FCC, Electrokinetic Remediation, Nickel, Vanadium

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1. INTRODUÇÃO

Atualmente, um dos maiores desafios da indústria é coexistir pacificamente com o meio ambiente em tempos de escassez de recursos e de economia globalizada.

Experimentos realizados por diversos autores mostram que a recuperação de catalisadores e recuperação de metais de catalisadores pode ser uma alternativa viável para o desenvolvimento econômico para indústrias.

A cada ano, toneladas de catalisadores de craqueamento de petróleo são utilizadas pelas refinarias do mundo inteiro para o processo de craqueamento de petróleo cada vez mais pesado. Esses catalisadores, com o passar do tempo e das condições de processamento, são desativados por contaminantes contidos no petróleo como coque e metais pesados.

Esses catalisadores, chamados de Catalisadores de Equilíbrio (CE), ou “Equilibrium Catalyst” (E-CAT), são hoje um grande problema para as empresas fabricantes e refinarias, pois estão contaminados com diversos metais pesados.

Diversas formas de destinação podem ser dadas a esses catalisadores. A principal destinação é feita enviando-o às indústrias cimenteiras para serem co-processados junto com outros materiais como matéria prima para fabricação do cimento. Outras formas de reaproveitamento do catalisador podem ser dadas como, por exemplo, na indústria cerâmica, incorporando-o à massa para a fabricação de tijolos, ou senão utilizando-o como componente de argamassas para a indústria civil ou então enviar para aterros químicos, pois por conterem metais

pesados adsorvidos nas suas estruturas internas, este é classificado como resíduo perigoso.

Segundo a nova resolução do CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente), Resolução Nº 357, de 17 de março de 2005, Capítulo 4, Artigo 34, diz que: “Os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados, direta ou indiretamente, nos corpos de água desde que obedeçam as condições e padrões previstos neste artigo, resguardadas outras exigências cabíveis”. Esta mesma resolução admite nível máximo de Níquel (Ni) de 2,0 mg/L e para o Vanádio (V) não traz nenhum parâmetro.

A proposta desse trabalho visa buscar uma alternativa para uso adequado do catalisador de equilíbrio, considerando que ainda existe um potencial de utilização e seu reaproveitamento.

Esses metais, originários do petróleo e adsorvidos durante o processo de craqueamento, são alguns dos responsáveis pela perda de atividade catalítica do catalisador de craqueamento catalítico, chamado FCC (“Fluid Catalytic Cracking”).

A técnica utilizada neste trabalho foi a Remediação Eletrocinética. Esta técnica, também chamada de Separação Eletrocinética, Eletromigração ou Eletroosmose, baseia-se na aplicação de uma corrente direta de baixa intensidade, promovendo a remoção de metais, na ordem de mA/cm² ou uma diferença de potencial elétrico na ordem de poucos volts por centímetro (V/cm²) mediante a introdução de placas de eletrodos (YALCIN, *et al*, 1997). Esses contaminantes são mobilizados na forma de espécies carregadas ou partículas.

CAPÍTULO 2

REMEDIAÇÃO ELETROCINÉTICA

ESTADO DA ARTE

2. REMEDIAÇÃO ELETROCINÉTICA – ESTADO DA ARTE

Este capítulo descreve os métodos empregados na técnica de remediação eletrocinética em solos, os quais estão em desenvolvimento para serem aplicados *in situ* ou *ex situ*.

Os métodos mostrados foram desenvolvidos por: *Electrokinetics, Inc.*; *Geokinetics International, Inc.*; *Isotron Corporation*; *Battelle Memorial Institute, Consortium Process*, (PEDRAZOLLI C., 2004) e *Sandia National Laboratories (SNL)*.

2.1 ELECTROKINETICS, INC.

Segundo PEDRAZOLLI C., 2004, A *Electrokinetics, Inc.* realiza a extração e remoção dos metais nos eletrodos ou em um único tratamento por eletrodeposição, evaporação/condensação, precipitação, ou troca iônica. O teste foi realizado em escala piloto e obteve apoio do EPA através do programa *Superfund Innovative Technology Evaluation (SITE)* (ACAR e ALSHAWABKEH, 1996).

A *Electro-Klean* é um processo disponível através da *Electrokinetics, Incorporated of Baton Rouge*, em Louisiana. Os contaminantes são retidos nos eletrodos ou em outro pós-tratamento (ELECTROKINETICS, INC. *in* GWRTAC, 1997).

A eficiência do tratamento de remediação de resíduos depende de reações químicas específicas, da concentração de íons e de manter constante a acidez do solo. A técnica proporciona 85 a 95% de eficiência para remover fenol com

concentrações de 500 ppm. Além disso, a eficiência de remoção para chumbo, cromo, cádmio e urano em níveis até 2.000 mg/kg, alcançou uma eficiência entre 75 a 95%.

A Universidade do Estado de Louisiana (LSU) – *Eletrocineticas, Inc.* tem feito testes em escala de bancada em radionucleotídeos e em compostos orgânicos. Os testes foram realizados para o chumbo, cádmio, cromo, mercúrio, zinco, ferro e magnésio.

Pesquisas já foram feitas para a remoção dos compostos orgânicos polares como: fenol e ácido acético e para os compostos orgânicos não polares tais como benzeno, tolueno, etileno, e xileno (BTEx).

Um grupo de pesquisadores estudou a remoção de 2.000 mg/kg de chumbo agregado a caolinita, obtendo uma eficiência de remoção de 90 a 95%. Este estudo foi finalizado em maio de 1993. Os eletrodos foram colocados separados entre si por uma polegada para duas toneladas de amostra de caolinita. Este tratamento durou quatro meses, com um custo de energia total de aproximadamente 15 dólares por tonelada (Innovative *In Situ*/Cleanup Processes, 1992 in EPA, 1997).

Em 1996, com o apoio do DoD (*Small Business Innovative Research Program*), a *Eletrokinetics, Inc.* realizou um estudo demonstrativo para a extração do chumbo de um córrego nos Estados Unidos. Os solos estavam contaminados com níveis altos de chumbo (4.500 mg/kg), portanto foram realizados estudos em escala-piloto e a concentração de chumbo diminuiu para menos que 300 mg/kg em 30 semanas de processo. Foi usado um sistema de eletrodo CADEX que promove o transporte das espécies para o compartimento do cátodo, onde elas são

precipitadas e/ou eletrodepositadas. A *Eletrocineticas, Inc.* utiliza no eletrodo um material especial, com um custo acessível e que não corrói. Foi feito um estudo nos solos contaminados com arsênio sob a orientação e apoio do Instituto de Pesquisa de Energia Elétrica e companhias de energia no sul dos Estados Unidos (ACAR, 1996 *in* EPA, 1997).

A *Eletrocineticas, Inc.* conta com o apoio da *Small Business Innovative Research* (SBIR) Fase I em colaboração com o Laboratório Nacional de Argônio para iniciar um projeto de avaliação dos processos de transportes eletrocinéticos. Este projeto visa a suprir, aumentar e projetar sistemas de bioremediação em solos contaminados, os quais são caracterizados por apresentarem zonas com condutividades hidráulicas e elétricas diferentes (Environmental Technology Network, 1995 *in* EPA, 1997).

O processo instalado pela *Eletrokinetics, Inc.* engloba custos de energia, condição e os fixos, associados com instalação do sistema. O consumo de energia está relacionado diretamente com a condutividade do solo através dos eletrodos. A condutividade elétrica do solo pode variar de 3 μmhos por centímetro ($\mu\text{mhos/cm}$) para mais de 3.000 $\mu\text{mhos/cm}$ (os valores mais altos são aplicados em solo saturado e argilas de alta-plasticidade). O valor de condutividade média está próximo de 500 $\mu\text{mhos/cm}$. O gradiente de voltagem, geralmente está próximo de 1,0 volt por centímetro (V/cm), com o objetivo de prevenir o aumento de temperatura e por outras razões práticas (Acar, 1995 *in* EPA, 1997). Portanto, tem-se um custo excessivo para remediar solos de alta plasticidade, os quais exigem condutividade elétrica alta. Entretanto, a maioria dos depósitos com condutividade de 500 $\mu\text{mhos/cm}$ gera um consumo de energia diário de

aproximadamente 12 quilowatts por hora (kWh)/metro cúbico(m³) por dia ou aproximadamente U\$0,40/m³ por dia, (sendo U\$0,03/kWh) e U\$12/m³ por mês. O tempo do processo depende de vários fatores, incluindo: o espaçamento entre eletrodos e o tipo de condição que será usado. Por exemplo, se for usado um espaçamento entre eletrodos de 4 m, provavelmente a remediação no local levará vários meses.

Foram realizados estudos (em escala-piloto) usando solos “reais”. Os resultados indicam que o gasto de energia na extração de metais do solo pode ser de 500 kWh/m³ ou mais, dependendo do espaçamento entre eletrodos de 1,0 a 1,5 m (ACAR, 1996). O gasto de energia foi estimado em aproximadamente U\$15/m³ (sendo U\$0,03/kWh). Esta técnica mantém-se competitiva, caso não exista outra tecnologia eficiente e disponível para remediar grãos-finos e depósitos com a superfície contaminada por metais.

Electro-KleanTM é um processo que remove ou captura metais pesados e radionuclídeos e contaminantes orgânicos voláteis ou areias não saturadas, lodos, solos granulados e sedimentos. O processo Electro-KleanTM pode ser aplicado *em-situ* ou *ex-situ*, e utiliza correntes diretas com eletrodo colocado em cada lado da massa de solo contaminada. Fluidos condicionados podem ser somados ou podem ser circulados aos eletrodos para aumentar a eficiência do processo eletroquímico. Uma frente ácida migra para o eletrodo negativo (cátodo) e são contaminados por eletroosmose e eletromigração. A mobilidade simultânea dos íons e do fluido descontamina o solo. Contaminantes são eletrodepositados nos eletrodos ou separados em uma unidade de pós-tratamento. Testes de bancada removeram arsênico, benzeno, cádmio, cromo, cobre, etilbenzeno, níquel, fenol,

tricloroetileno, tolueno, xileno, e zinco de solos. A EPA iniciou o projeto *Volume Reduction and Chemical Extraction (VORCE)* para investigar tecnologias que podem reduzir o volume de solos contaminados com radioatividade. Porém, há algumas limitações à tecnologia as quais são mostradas abaixo:

- Menores custos-efetivos para remoções de compostos orgânicos voláteis (VOC's) são obtidos mais facilmente por combinações de técnicas de extração a vácuo, *bioventing* e técnicas de lavagem de solos;
- Misturas complexas de metais pesados, radionuclídeos e contaminantes orgânicos podem afetar a eletroquímica e resultar em perda de eficiência de remoção.

2.2 GEOKINETICS INTERNATIONAL, INC.

Em julho de 1995, a *Geokinetics International, Inc.* (GII) obteve uma patente para o processo da eletroremoção. Este trabalho usa eletrodo, controla o pH e os níveis eletrolíticos no eletrólito. A patente inclui o uso de aditivos com a finalidade de dissolver tipos diferentes de contaminantes (U.S. Patent, 1995 *in* EPA, 1997).

O processo GII utiliza uma tecnologia eletrocinética chamada principalmente "Pool Process" (também chamado "Closed Loop Process") para remediar metais pesados tóxicos como arsênico, cromo, níquel, cobre, zinco, chumbo e cádmio.

Os componentes principais do "Pool Process" são descritos a seguir:

- São colocadas coberturas de eletrólitos íons-permeáveis nos locais contaminados e são conectados em um trocador de íons eletroquímicos centralizado baseados em um sistema administração de eletrólito. Cada cobertura

tem um eletrodo dentro. Juntos, os eletrólitos formam filas que se revezam de ânodo e cátodo. O eletrólito circula em um ciclo fechado entre as coberturas de eletrodo e as unidades de troca iônica;

- A eletrólise de água no eletrólito resulta na formação de íons de H^+ no ânodo e íons $(OH)^-$ no cátodo. Estes íons migram pela cobertura no solo gerando uma dessorção temporária dos íons contaminados;
- Uma vez desorvidos, os íons contaminados migram sob influência do potencial aplicado (eletromigração) para os respectivos eletrodos. Aqui eles atravessam a cobertura de eletrodo são levados para cima pelos eletrólitos circulantes. Os pHs do ânodo e do cátodo são controlados pela adição de ácido ou hidróxido;
- Contaminação é seletivamente recuperada pelos eletrólitos circulantes que com eles passam pelas unidades do sistema;
- Periodicamente as unidades do sistema são regeneradas através de reversão de polaridade. Isto recupera os contaminantes do concentrado, de forma pura e reutilizável.

A GII desenvolveu uma alternativa, a qual relaciona o contaminante, a remediação e a estabilidade do material dos eletrodos. Os experimentos laboratoriais mostraram a importância de um material eletrocinético em:

- Capturar eletricamente os contaminantes carregados, enquanto a solução passa através do material;
- A influência do pH e do potencial redox no subaquático;

- Introduzir os microorganismos e nutrientes através dos sistemas de eletrodo ou injeção;
- Aumentar a temperatura do solo, no interior da área do material, para acelerar o processo de biodegradação;
- Diminuir e prevenir a migração.

Os materiais eletrocinéticos podem ser instalados horizontalmente e verticalmente e em qualquer profundidade, como mostra a figura abaixo. (GII in EPA, 1997).

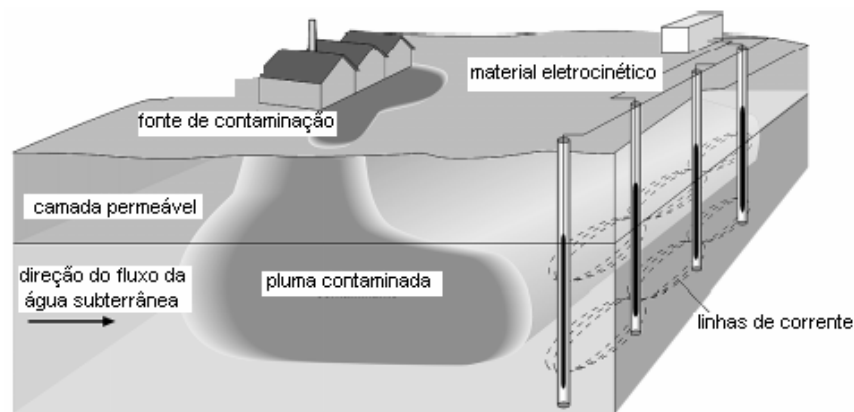


Figura 1: Esquema da pluma contaminada e estacionada por um material eletrocinético (GII in EPA, 1997)

O processo de eletrocinético de GII pode ser operado de três modos distintos:

- *Remediação in situ*: são colocados poços de eletrodo diretamente no solo e contaminação é recuperado com a perturbação mais leve para o local.
- *Bath operation*: Os solos contaminados são tratados *ex-situ*. O processo leva entre 1 a 5 dias e dependem do espaçamento do eletrodo e da corrente aplicada.

- *Electrokinetic Ring Fence (EKRF)*: Utiliza uma rede de pares de eletrodos inseridos no solo para tratar e recuperar a contaminação de águas subterrâneas.

Outra alternativa desenvolvida pela GII foi o eletroaquecimento, o qual usa o calor gerado pela eletrocinética combinado com métodos de extração, a fim de remover compostos voláteis e semivoláteis. O eletroaquecimento e a extração podem ser usados para remover a DNAPL, um exemplo seriam os solventes clorados, os quais são encontrados em aquíferos. As experiências realizadas em campo (usando corrente elétrica) mostraram que o solo e o subaquático foram aquecidos uniformemente quando posicionados entre os eletrodos. Esta técnica combinada com o vácuo ou com a extração subaquática pode remover o contaminante efetivamente (GII *in* EPA, 1997).

A GII desenvolveu um material cerâmico com condutividade elétrica, o qual tem alta resistência à corrosão. Ele tem uma vida útil no solo de aproximadamente 45 anos e é auto-limpante. O processo incorpora a tecnologia eletrocinética, que normalmente necessita de 24 a 48 horas para uma remediação completa. A GII possui uma unidade móvel (BEK) que trata o solo *ex situ*. A GII também desenvolveu uma tecnologia de tratamento em solução (EIX), a qual permite a remoção dos contaminantes nas soluções do ânodo e do cátodo, de forma muito mais rápida do que o procedimento convencional (Environmental Technology Network, 1995).

A *Electrochemical Ion Exchange* (EIX) apresenta uma série de eletrodos, os quais estão localizados nos interstícios com eletrólitos circulando. Os contaminantes são capturados por estes eletrólitos e bombeados para a

superfície. Em seguida, a solução recuperada é passada na EIX, a qual recupera os contaminantes e permite o reuso de alguns destes.

A remediação pode tornar-se difícil e cara, quando os efluentes contêm níveis baixos de contaminantes. A EIX pode isolar e recuperar os metais pesados, halóides, e certas espécies orgânicas, além de trabalhar com concentrações iniciais entre 10 a 500 ppm podendo ser reduzidas a menos que 1 ppm. Os custos para a descontaminação estão entre U\$200 a U\$325/m³ por ano.

2.3 ISOTRON CORPORATION

Através do auxílio prestado pelo DOE (Office of Technology Development), a *Isotron Corporation* faz extração eletrocinética em escala piloto. Os testes laboratoriais foram finalizados em 1994 e mostraram que o processo Isotron pode efetuar o movimento e a captura do urânio presente no solo (EPA, 1995).

A *Isotron Corporation* também está envolvida com a empresa *Westinghouse Savannah River* (em relação a remediação eletrocinética). O tratamento (fornecido pelo DOE) está sendo aplicado na bacia antiga do TNX no Rio Savana, situado ao sul da Califórnia. A *Isotron* está usando o processo Electrosorb (em Louisiana), ou seja, o processo é composto de um eletrodo cilíndrico que controla as condições ácidas *in situ*. Este eletrodo cilíndrico é coberto com um material polimérico Isolock, onde ocorre uma troca de íon na matriz do polímero para capturar íons metálicos. O polímero é impregnado com substâncias químicas, as quais regulam o pH. Os eletrodos são posicionados nos orifícios do solo com a aplicação de uma corrente direta, como mostra a Figura 2.

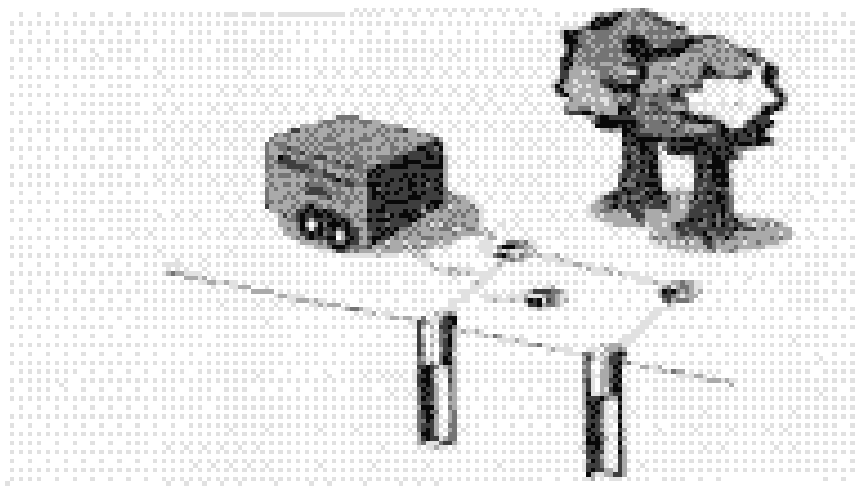


Figura 2: Arranjo do Eletrodo Isotron (Fonte: Isotron Corporation world wide web site em <http://www.isotron.com>)

Os íons migram através da água do poro para o eletrodo, onde são capturados na matriz do polímero sob a influência da corrente (Figura 3). Este polímero pode conter resinas de troca iônica, que podem capturar e segurar os íons antes deles alcançarem o eletrodo. O eletrodo e o equipamento exigido para esta operação estão comercialmente disponíveis (Department of Energy, 1995 e ISOTRON, 1996 in GWRTAC, 1997). Este processo está sendo testado para a remoção do chumbo e cromo (EPA, 1995). A Figura 3 mostra com detalhes a célula ELECTROSORBTM para a descontaminação de metais.

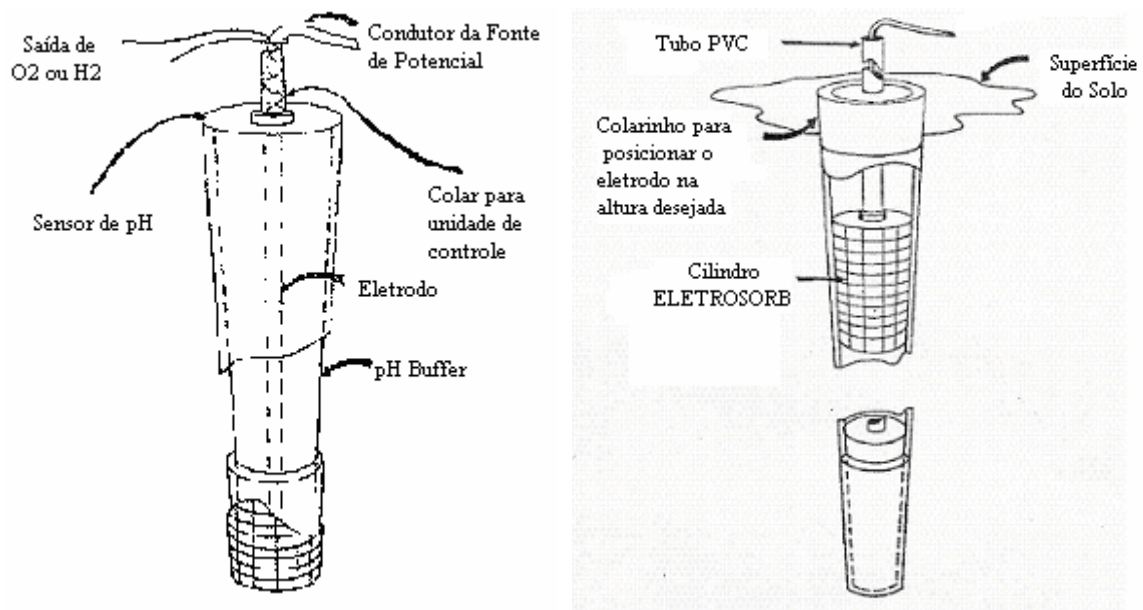


Figura 3: ELECTROSORBTM Cell (Fonte: Isotron Corporation, Electrolytic Migration Technology For Metals Decontamination, July 1992)

2.4 BATTELLE MEMORIAL INSTITUTE

Outro método que usa a tecnologia eletrocinética é a descontaminação do solo eletroacústica. Esta tecnologia combina a eletrocinética com a vibração sônica. As propriedades do contaminante líquido no solo podem ser alteradas, de modo que aumente o nível de remoção do contaminante, através da aplicação da energia vibratória mecânica na forma de energia sônica ou ultrasônica. Os pesquisadores do *Battelle Memorial Institute* (na Colômbia) desenvolveram o processo de tratamento *in situ*, onde é usada força elétrica e acústica para remover os contaminantes flutuantes e metais da superfície da área contaminada. A demonstração desta tecnologia foi finalizada em março de 1989. A Figura 4 ilustra o processo. Os resultados indicam que a tecnologia eletroacústica está

tecnicamente praticável para a remoção de espécies inorgânicas dos solos com argila (e parcialmente efetiva para a remoção de hidrocarbonetos) (EPA, 1995).

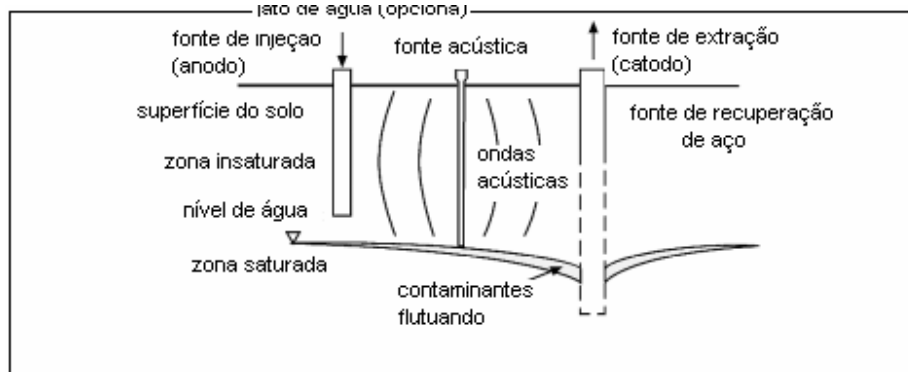


Figura 4: Processo eletroacústico de descontaminação do solo
(Innovative in situ cleanup process, 1992 in EPA, 1997)

2.5 CONSORTIUM PROCESS

No início de 1994, a EPA firmou uma Cooperativa de Pesquisa e Acordo de Desenvolvimento com um Consórcio de pesquisa privado, consistindo das empresas Monsanto, DuPont e GE para desenvolver juntamente uma tecnologia chamada de Processo LasagnaTM. Neste consórcio atividades estão sendo facilitadas pela Clean Sites, Inc., sob um Acordo Cooperativo com a EPA, Escritório de Inovação de Tecnologia. O objetivo global do Consórcio é desenvolver uma tecnologia de remediação de solo, de forma que possa ser utilizada para remediação *in situ*.

O processo Lasagna é baseado no processo de remediação *in situ*. A tecnologia utiliza a eletroosmose combinada aos locais de tratamento. Estes são instalados nos solos contaminados para formar um processo de remediação *in situ*, como mostra a Figura 5. A *Consortium* consiste da *Monsanto*, *E. I. du Pont de*

Nemours e Company (DuPont), e General Electric (GE), com participação do EPA e do DOE.

As funções gerais dos membros da parceria são descritas abaixo e mostradas na Figura 6.

- *DuPont*: biodegradação anaeróbica e instalação da zona vertical;
- GE: tratamento eletrocinético e físico-químico;
- Monsanto: Lasagna, eletroosmose, biodegradação;
- DOE: Seleção no local e apoio suporte e,
- EPA: hidrorompimento, biodegradação.

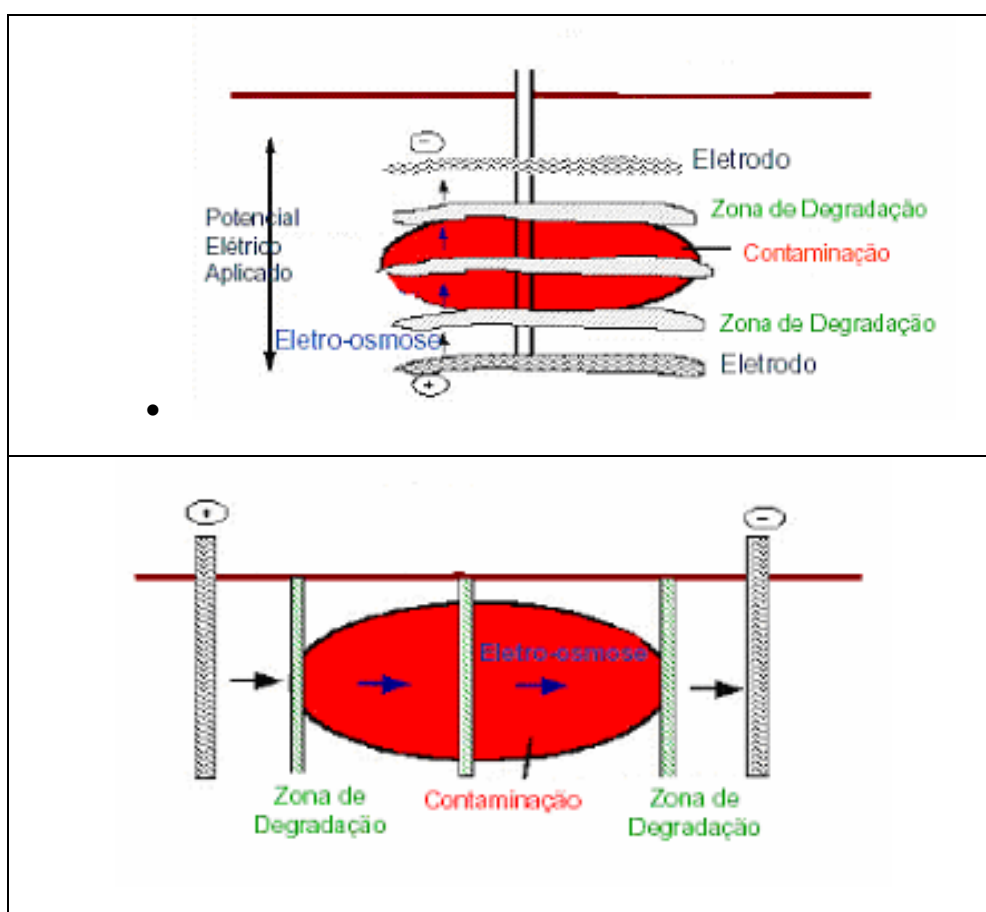


Figura 5: Diagrama esquemático do processo de Lasagna

As atividades da *Consortium Process* estão sendo facilitadas pelo *Clean Sites, Inc.*, sob um acordo cooperativo com o *Technology Innovation Office* (TIO) do EPA (EPA, 1995).

O processo de descontaminação *in situ* ocorre da seguinte maneira:

- Criam-se zonas de alta permeabilidade próximas à região do solo contaminado e nas zonas de degradação-sorção. Pode ser introduzida substância apropriada (solventes, agentes catalisadores, micróbios, oxidantes, e outros).
- Utiliza-se a eletroosmose, ou seja, um líquido que vai bombeando até lavar os contaminantes presentes no solo (somente nas zonas de tratamento de degradação).

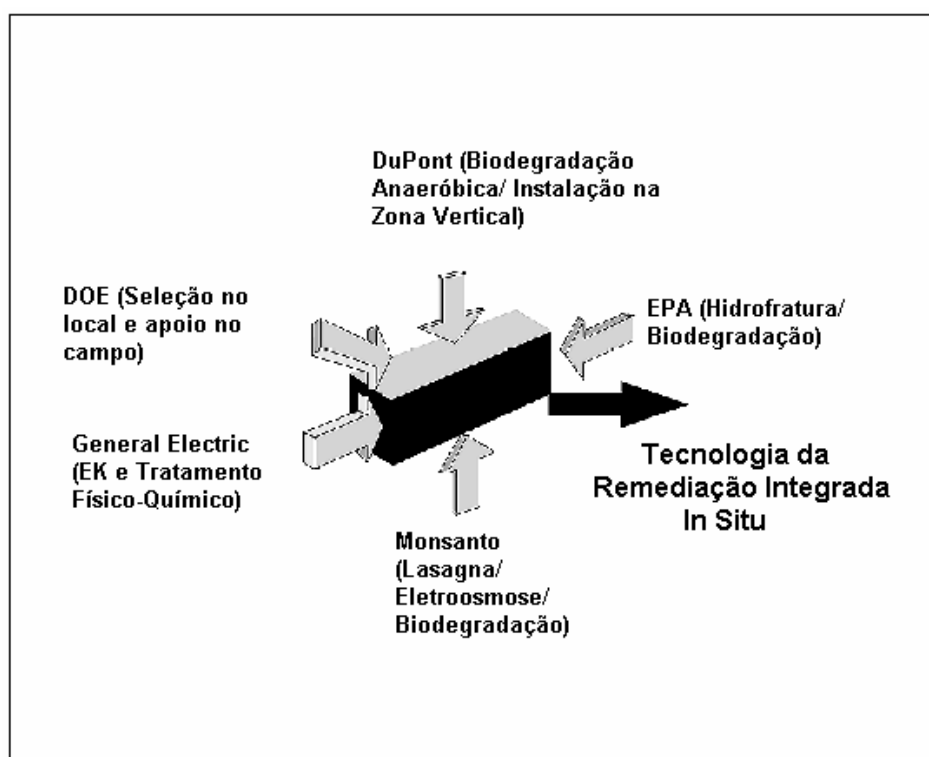


Figura 6: Remediação integrada no local: Consortium

Os testes iniciais do *Consortium Process* em campo foram feitos pelo equipamento de difusão gasosa do DOE em *Paducah, Kentucky*. O experimento testou a combinação da eletroosmose e da sorção para tratamentos *in situ*. Em novembro de 1994, a CDM instalou um equipamento para demonstração em campo (EPA, 1995). Em 1994 e 1995 ocorreu o desenvolvimento do processo de degradação e sua integração ao tratamento global. E, em 1996 os experimentos em campo foram finalizados (Department of Energy, 1995).

A Fase I – Teste em campo (vertical), pelo DOE na PGDP em Kentucky, o processo de Lasagna operou por 120 dias e foi finalizado em maio de 1995. Todos os resultados foram obtidos com sucesso, respeitando os parâmetros elétricos e o fluxo eletrosmótico. O teste indicou uma remoção de 98% de TCE de um solo com argila firme, isto é, a condutividade hidráulica foi menor que 1×10^{-7} cm/s (EPA, 1996). Existem vários processos de tratamento sendo analisados em laboratório, para localizar outros tipos de contaminantes principalmente os metais pesados.

A Fase II – Teste em campo vertical, também feito pelo DOE: PGDP modificou a configuração da Fase I, pois usou ferro com valência-zero nas zonas de tratamento, para reduzir o TCE. A zona em tratamento apresenta 6 metros de largura por 9 metros de comprimento e 13,5 metros de profundidade, ou seja, aproximadamente 20 vezes mais solo (1.500 toneladas) do que foi tratado na Fase I. A Fase II demonstrou estimativas do custo da tecnologia e avaliou o desempenho do ferro de valência-zero nas zonas de tratamento.

Vários processos de tratamento estão atualmente sendo pesquisados em laboratório para verificar outros tipos de contaminante, tais como metais pesados e misturas de resíduos.

As vantagens do processo são as seguintes:

- Efetivo em solos de baixa permeabilidade (condutividade hidráulica $<10^{-5}$ cm/s);
- Contaminantes do lençol freático podem ser destruídos;
- Operação silenciosa e;
- Instalação rápida, perfil pouco evoluído (U.S. Department of Energy, 1995 *in* GWRTAC, 1997).

2.5.1 DESCRIÇÃO DA TECNOLOGIA LASAGNA

O processo *Lasagna* é assim chamado por seus tratamentos em camadas (Figura 5). Esta tecnologia combina a eletroosmose com um processo de remediação *in situ*. A eletroosmose é bem conhecida por sua eficiência em mover a água uniformemente através dos solos de baixa permeabilidade e por um consumo de energia muito baixo. Já a eletrocinética é usada para mover os contaminantes (verticalmente ou horizontalmente), os quais estão presentes nos fluidos intersticiais do solo. Estes contaminantes podem ser capturados ou decompostos. Conceitualmente, o processo Lasagna seria usado para tratar contaminantes orgânicos e inorgânicos, tão bem quanto resíduos misturados.

Maiores características da tecnologia são:

- Os eletrodos energizados se movimentam dentro ou através das camadas de tratamento, e aquecem o solo;

-
- Os locais de tratamento contêm reagentes que decompõe os contaminantes orgânicos solúveis ou absorvem contaminantes através da imobilização ou subsequente remoção e controle;
 - Para a neutralização ácido-base deve-se ter um sistema de controle de água, o qual recicla a água que acumula no cátodo (alto pH) e recua no anodo (baixo pH);
 - O posicionamento dos eletrodos e dos locais de tratamento depende do local e das características do contaminante. Em geral, a configuração vertical é aplicável em contaminação não profunda (dentro de 15 metros da superfície do solo), enquanto a configuração horizontal é capaz de tratar contaminações mais profundas, usando fragmentos hidráulicos ou métodos relacionados.

As limitações principais para o processo de LasagnaTM são as seguintes:

- Compatibilidade do tratamento processa para contaminantes individual;
- Problemas mantendo contato elétrico apropriado para elétrodo e apanhando gases gerados por eletrólise precisam ser solucionados;
- Para implementação em campo, a bioremediação pelo processo LasagnaTM, zonas de tratamento precisam ser bem adiante desenvolvidos.

A *Geokinetics International*, *Instituto Memorial Battelle*, *Electrokinetics* e *Isotron Corporation* mostraram as características para a tecnologia com Remoção Acentuada. A *Consortium* apresenta duas variações da tecnologia *Monsanto*. A *E.I. du Pont de Nemours and Company*, *General Electric*, DOE, e o escritório do EPA estão desenvolvendo o Processo Lasagna, que é o tratamento sem Remoção (EPA, 1997).

2.6 PROCESSO SANDIA

O programa da *Sandia National Laboratories (SNL)* estendeu a tecnologia de remediação eletrocinética para solos não saturados. Esta tecnologia prevê um método para remoção *em situ* de contaminantes aniônicos (íons carregados negativamente) de metais pesados diretamente em solos não saturados sem elevar significativamente a umidade do solo.

Na utilização do sistema, um sistema de eletrodos é instalado no solo em um arranjo quadrado e é conectado a uma fonte de voltagem. Cada sistema contém água, uma bomba, um eletrodo, e vários controladores. A cobertura exterior dos eletrodos é feita de uma cerâmica porosa na qual a corrente elétrica e contaminantes passam. Um vácuo é aplicado às coberturas que impedem que a água saia e sature os solos adjacentes. Estes eletrodos são colocados em uma zona de tratamento com a cobertura cerâmica na profundidade desejada. Quando a fonte de potencial é ativada, uma corrente passa através do solo. Como a corrente elétrica é aplicada ao solo, fluxos de água atravessam os poros através da eletroosmose normalmente para o cátodo. Este movimento da água pode tirar a umidade do solo adjacente para o ânodo e acumular próximo ao cátodo. Porém, o sistema de eletrodos *SNL* permite que a água entre no solo pelo ânodo que preenche com água o eletrodo adjacente, porém nunca saturando o solo. Os íons são bombeados então à superfície circulando água dentro da cobertura cerâmica. Este sistema supera a dificuldade do solo secar próximo ao ânodo e permite a operação do processo eletrocinético em solos não saturados por maiores períodos de tempo.

Objetos de metal enterrados são considerados um problema para este sistema. Estes objetos desviam a corrente do solo a ser remediado. Outra limitação pode surgir se porcentagens grandes de contaminantes não desejados estiverem presentes no solo a ser tratado. Por exemplo, se o cromato só representar 0,0001% do número total de íons no solo e íons cloreto (por exemplo, água de mar que estava presente no local) estiver presente em uma porcentagem mais alta, o cloreto seria levado pela corrente, removendo os íons cloreto preferencialmente do solo e não os íons cromato.

A tecnologia foi estendida também para tratar contaminantes catiônicos que adsorvam fortemente ou que existam como sólidos precipitados. Complexantes orgânicos biodegradáveis são eletrocineticamente injetados no solo no cátodo e complexos aniônicos que formam com certos contaminantes são atraídos e removidos do ânodo.

A vantagem do processo eletrocinético *em situ* é que ela pode ser altamente eficiente para limpar uma área específica, desde que o tratamento aconteça entre os elétrodos. Também permite desinfecção sem remover terra contaminada.

CAPÍTULO 3

METAIS PESADOS

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3. METAIS PESADOS - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Os chamados metais pesados são elementos químicos de peso atômico relativamente alto, que em concentrações elevadas são muito tóxicos à vida. A denominação “metais pesados” deve-se basicamente ao fato destes metais apresentarem elevado peso atômico e não necessariamente pela sua densidade.

Os metais pesados ocorrem no ambiente aquático sob diversas formas: em solução na forma iônica ou na forma de complexos solúveis orgânicos ou inorgânicos, formando ou ficando retidos às partículas coloidais minerais ou orgânicas, ficando retidos no sedimento ou incorporados à biota. A interconversão entre essas diferentes formas é dependente, principalmente, das condições de pH, força iônica, temperatura, da presença de ligantes disponíveis, da velocidade das correntezas e da atividade biológica (SILVA, C. S., 2001).

Portanto, uma diminuição na velocidade de fluxo favorece a sedimentação, enquanto um pH elevado e uma maior força iônica induzem a precipitação. Dessa forma, a avaliação real da qualidade da água apresenta algumas dificuldades, pois a quantidade de metal solúvel não corresponde obrigatoriamente às verdadeiras proporções de contaminação.

Os metais pesados presentes nos efluentes industriais reduzem a capacidade auto-depurativa das águas, devido à ação tóxica que eles exercem sobre os microorganismos. Esses microorganismos são os responsáveis pela recuperação das águas, através da decomposição dos materiais orgânicos que nelas são lançados. Com isso, ocorre um aumento na demanda bioquímica de oxigênio (DBO), caracterizando um processo de eutrofização.

Os metais diferenciam-se dos compostos orgânicos tóxicos por serem absolutamente não degradáveis, de maneira que podem acumular-se nos componentes do ambiente onde manifestam sua toxicidade (BAIRD, 2002).

As principais fontes de metais pesados são os dejetos industriais de processos como galvanoplastia, produção e reciclagem de baterias, produção e recuperação de catalisadores, tintas, indústria automotiva e outros processos de extração, produção, tratamento, limpeza ou acabamento de metais. Indústrias metalúrgicas, de tintas, de cloro e de plástico PVC (policloreto de vinila), entre outras, utilizam mercúrio e diversos metais em suas linhas de produção e acabam lançando parte deles nos cursos de água. Outras fontes importantes de contaminação do ambiente por metais pesados são os incineradores de lixo urbanos e industriais, que provocam a sua volatilização e formam cinzas ricas em metais, principalmente mercúrio, chumbo e cádmio (AGUIAR, M. R., 2002).

Os metais pesados não podem ser destruídos e são altamente reativos do ponto de vista químico, o que explica a dificuldade de encontrá-los em estado puro na natureza. Normalmente se apresentam em concentrações muito pequenas, associadas a outros elementos químicos, formando minerais em rochas. Quando lançados na água como resíduos industriais, podem ser absorvidos pelos tecidos animais e vegetais. Estes poluentes não se concentram somente no solo. Como deságuam no mar, podem alcançar as águas salgadas e, em parte, depositar-se no leito oceânico. Além disso, os metais contidos nos tecidos dos organismos vivos que habitam os mares acabam também se depositando, cedo ou tarde, nos sedimentos representando um estoque permanente de contaminação para a fauna e a flora aquáticas. Os metais pesados podem se acumular em todos os

organismos que constituem a cadeia alimentar do homem. É claro que populações residentes em locais próximos a indústrias ou incineradores correm maiores riscos de contaminação.

A maioria dos organismos vivos só precisa de alguns poucos metais e em doses muito pequenas. Tão pequenas que pode-se chamá-los de micronutrientes, como é o caso do zinco, do magnésio, do cobalto e do ferro (constituente da hemoglobina). Estes metais tornam-se tóxicos e perigosos para a saúde humana quando ultrapassam determinadas concentrações-limite.

Já o chumbo, o mercúrio, o cádmio, o cromo e o arsênio são metais que não existem naturalmente em nenhum organismo. Tampouco desempenham funções, nutricionais ou bioquímicas, em microorganismos, plantas ou animais. Ou seja, a presença destes metais em organismos vivos é prejudicial em qualquer concentração.

3.1 EFEITOS DOS METAIS PESADOS

Os principais efeitos dos metais pesados e de seus compostos nos seres humanos, animais e plantas são muito variados. Alguns metais são nutrientes essenciais enquanto outros são extremamente tóxicos devido às interações nos seus processos vitais. Desde que o homem descobriu a metalurgia, a produção destes metais aumentou e seus efeitos tóxicos geraram problemas de saúde permanentes, tanto para seres humanos como para o ecossistema. A Tabela 1 referencia as fontes e impactos ambientais causados por alguns metais pesados mais conhecidos.

Tabela 1: Principais Fontes e Impactos de Metais Pesados

FONTES E IMPACTOS DE ALGUNS METAIS PESADOS		
METAL	FONTES PRINCIPAIS	IMPACTOS NA SAÚDE E NO MEIO AMBIENTE
Chumbo	Indústria de baterias automotivas, chapas de metal semi-acabado, aditivos em gasolina, munição.	Prejudicial ao cérebro e ao sistema nervoso em geral. Afeta o sangue, rins, sistema digestivo e reprodutor.
Cádmio	Fundição e refinação de metais como zinco, chumbo e cobre, derivados de cádmio. São utilizados em pigmentos, pinturas e baterias.	É comprovadamente um agente cancerígeno, teratogênico e pode causar danos ao sistema reprodutivo.
Mercúrio	Mineração e o uso de derivados na indústria e na agricultura. Células de eletrólise do sal para produção de cloro.	Efeitos corrosivos violentos na pele e nas membranas da mucosa, náuseas violentas, vômito, dor abdominal.
Cromo	Curtição de couros e Galvanoplastias	Dermatites, úlceras cutâneas, inflamação nasal, câncer de pulmão e perfuração do septo nasal.
Zinco	Metalurgia (fundição e refinação), indústrias recicladoras de chumbo	Sensações como paladar adocicado e secura na garganta, tosse, fraqueza, dor generalizada, arrepios, febre, náusea, vômito.
Níquel	É utilizado em grande variedade de processos metalúrgicos como tratamento de superfícies e produção de ligas e na produção de baterias níquel cádmio.	Provoca dermatites a lesões cutâneas, apatia, cefaléias, insônia, diarreia, náuseas e alergias.
Vanádio	Utilizado em processos metalúrgicos	Os efeitos agudos na exposição podem ocorrer mesmo com exposição breve, e os sintomas iniciais são lacrimejamento intenso, sensação de queima na conjuntiva dos olhos, rinite com secreção mucosa ou hemorrágica, irritação na garganta, tosse, bronquite, expectoração e dor torácica. exposição severa pode resultar em pneumonia com efeito fatal.

3.2 METAIS PESADOS PRESENTES NO CATALISADOR DE EQUILÍBRIO

Níquel e Vanádio, entre outros elementos como o Ferro, Cobalto e Zinco, são perniciosos ao catalisador. Presentes na carga em pequenas quantidades durante as reações de craqueamento depositam-se no catalisador, envenenando-o progressivamente.

Os metais pesados não alteram a atividade do catalisador, porém, por esses metais terem uma ação desidrogenante nas condições do processo, a seletividade fica sensivelmente comprometida. Observam-se os seguintes efeitos num catalisador contaminado:

- Aumento na produção de coque;
- Decréscimo na produção de gasolina;
- Aumento na produção de gás combustível;
- Aumento do teor de olefinas no gás liquefeito de petróleo (GLP);
- Aumento do teor de hidrogênio no gás combustível.

Observa-se também que ocorre um aumento no teor de CO_2 nos gases de combustão, uma vez que alguns desses metais, principalmente o Ferro, catalisam a oxidação do monóxido de carbono a dióxido de carbono.

O Níquel, atuando isoladamente como contaminante, causa uma pequena variação na atividade catalítica, entretanto causa um enorme aumento na produção de hidrogênio e de coque, como fruto de sua potente ação desidrogenante. Por ser um agente desidrogenante, ele aumenta bastante a velocidade das reações secundárias de condensação, causando em consequência, um acentuado aumento na produção de coque. Entretanto, ao

remover o hidrogênio das moléculas, ele não transfere para as olefinas, transformando o hidrogênio atômico em molecular.

O teor de zeólitas no catalisador não é afetado pela ação deste metal.

O cobre tem uma ação muito próxima daquela apresentada pelo Níquel, mas a sua ocorrência nas cargas para craqueamento é razoavelmente pequena, não sendo um elemento que preocupe a operação do processo.

O Vanádio, por outro lado, causa uma significativa redução na atividade e cristalinidade, atuando também como agente desidrogenante, porém de forma menos ativa que o Níquel. A queda da atividade está diretamente relacionada à destruição de parte da zeólita depositada sobre a matriz catalítica, devido à ação do Vanádio em alta temperatura. Esse ataque é verificado na maioria dos catalisadores em craqueamento.

O Ferro, além de ser catalisador de desidrogenação, atua também como agente oxidante no regenerador, promovendo a passagem de CO para CO₂ na fase diluída. Tal reação é catalisada tanto pelo Ferro proveniente da carga quanto pelo Ferro magnético proveniente da erosão dos equipamentos. Entretanto, partículas de Ferro magnético não promovem a desidrogenação da carga do reator. Esse efeito só é produzido por átomos isolados de Ferro metálico oriundos da carga.

Dentre esses metais, o Níquel e Vanádio são os mais danosos ao processo.

3.3 CARACTERÍSTICAS DO NÍQUEL

O nome níquel deriva de “*kupfernickel*”, referência dada a nicolita pelos mineiros alemães quando a identificaram no século XVII. Antes da era cristã, o

metal já era utilizado. Moedas japonesas de 800 anos a.C. e gregas de 300 anos A.C. continham níquel, acredita-se que seja uma liga natural com o cobre. Nos anos 300 ou 400 a.C. fabricavam-se armas que possuíam ferro meteorítico, com conteúdo de níquel variando de 5 a 15%. Em 1751, Axel Frederick Cronstedt descreveu que havia detectado níquel metálico e, em 1755, o químico sueco Torbern Bergman confirmou seu trabalho.

O minério teve pouca importância real na economia industrial até 1820, quando Michael Faraday com a colaboração de seu associado Stodard, foram bem sucedidos fazendo uma liga sintética de ferro-níquel, sendo o início da liga níquel-aço que tem uma grande contribuição para o desenvolvimento industrial do mundo. Em 1838, a Alemanha produziu o primeiro níquel metálico refinado, tendo iniciado o refinamento com umas poucas centenas de toneladas de minério importado e, em 1902, foi formada a *International Nickel Co. of Canadá Ltd.*, a principal produtora de níquel do distrito de Sudbury.

3.3.1 PROPRIEDADES FÍSICAS DO NÍQUEL

O metal é muito usado sob a forma pura, para fazer a proteção de peças metálicas, pois oferece grande resistência à oxidação. Suas principais aplicações são em ligas ferrosas e não-ferrosas para consumo no setor industrial, em material militar, em moedas, em transporte/aeronaves, em aplicações voltadas para a construção civil e em diversos tipos de aços especiais, altamente resistentes à oxidação, como os aços inoxidáveis, bem como em ligas para o fabrico de ímãs (metal Alnico), em ligas elétricas, magnéticas e de expansão, ligas de alta permeabilidade, ligas de cobre-níquel, tipo níquel-45, e em outras ligas não-

ferrosas. A niquelagem de peças é feita por galvanoplastia, usando banhos de sais de níquel.

O óxido de níquel é usado como catalisador em diversos processos industriais e, dos sais, o sulfato é o mais empregado, destinando-se a banhos para niquelagem, que é realizado através da galvanoplastia usando banhos de sais de níquel.

O níquel é um metal branco-prateado, dúctil, maleável, massa específica $8,5 \text{ g/cm}^3$, dureza escala de Mohs 3,5; tem seu ponto de fusão em aproximadamente 1453° C , calor de fusão 68 cal/g , peso atômico 58,68, possuindo grande resistência mecânica à corrosão e à oxidação; o sistema de cristalização é isométrico, possui número atômico igual 28. (ABREU, S. F. 1962).

Os minerais de níquel são: os sulfetos (millerita e pentlandita (FeNi_9S_8)), que se apresentam associados a outros sulfetos metálicos em rochas básicas, freqüentemente acompanhados de cobre e cobalto. O sulfeto é o principal mineral utilizado, contribuindo com mais de 90% do níquel extraído. O outro mineral é a garnierita ou silicato hidratado de níquel e magnésio, que se encontra associado a rochas básicas (peridotitos), concentrando-se por processos de intemperismo nas partes alteradas, onde forma veias e bolsas de cor verde maçã.

Concentrações de níquel em águas superficiais naturais podem chegar a aproximadamente $0,1 \text{ mg/L}$, embora concentrações de mais de $11,0 \text{ mg/L}$ possam ser encontradas, principalmente em áreas de mineração.

A maior contribuição para o meio ambiente pela atividade humana é a queima de combustíveis fósseis. Como contribuintes principais temos também os processos de mineração e fundição do metal, fusão e modelagem de ligas,

indústrias de eletrodeposição e, como fontes secundárias, tem-se a fabricação de alimentos, artigos de panificadoras, refrigerantes e sorvetes aromatizados. Doses elevadas de níquel podem causar dermatites nos indivíduos mais sensíveis e afetar nervos cardíacos e respiratórios.

3.3.2 PROPRIEDADES QUÍMICAS DO NÍQUEL

À temperatura normal, o níquel é um produto muito estável, praticamente inoxidável. Dissolve-se lentamente no ácido nítrico diluído com formação de óxido de azoto, gases irritantes e tóxicos; é dificilmente atacado pelos ácidos clorídrico e sulfúrico. O níquel fundido faz liga com numerosos metais.

O níquel pode ser considerado um metal ligeiramente nobre, como seu domínio de estabilidade termodinâmica situada em uma pequena zona. É distintamente mais nobre que ferro que não tem nenhuma estabilidade em comum com a água, e é ligeiramente mais que cobalto (POURBAIX, 1996).

A Figura 7 mostra a estabilidade do elemento Níquel em função do Potencial de Equilíbrio e do pH para um sistema Água / Níquel à 25°C. De acordo com este diagrama, a resistência à corrosão do Níquel depende do pH e da presença de agentes oxidantes.

3.3.3 ANÁLISE QUALITATIVA DE ÍONS NÍQUEL

Faz-se um extrato aquoso do material e coloca-o em um tubo de ensaio. Adicionar tioacetamida (H_2S) com um tampão amônio no tubo de ensaio. Descartar o sobrenadante, mantendo o precipitado. Adicionar nitrito de sódio com peróxido de hidrogênio no precipitado. Ao sobrenadante adicionar hidróxido de

sódio com peróxido de hidrogênio. Descartar o sobrenadante e ao precipitado, adicionar ácido clorídrico com hidróxido de amônio. Separar o sobrenadante e dividir em duas porções. Na primeira porção adiciona-se dimetilglioxima. Caso haja verificado uma coloração vermelha, indica presença de Níquel (Ni^{+2}). Na outra porção do sobrenadante, adicione ácido acético com nitrito de potássio. Caso o sobrenadante apresente uma coloração amarela, é indicação de íons Cobalto (Co^{+2}).

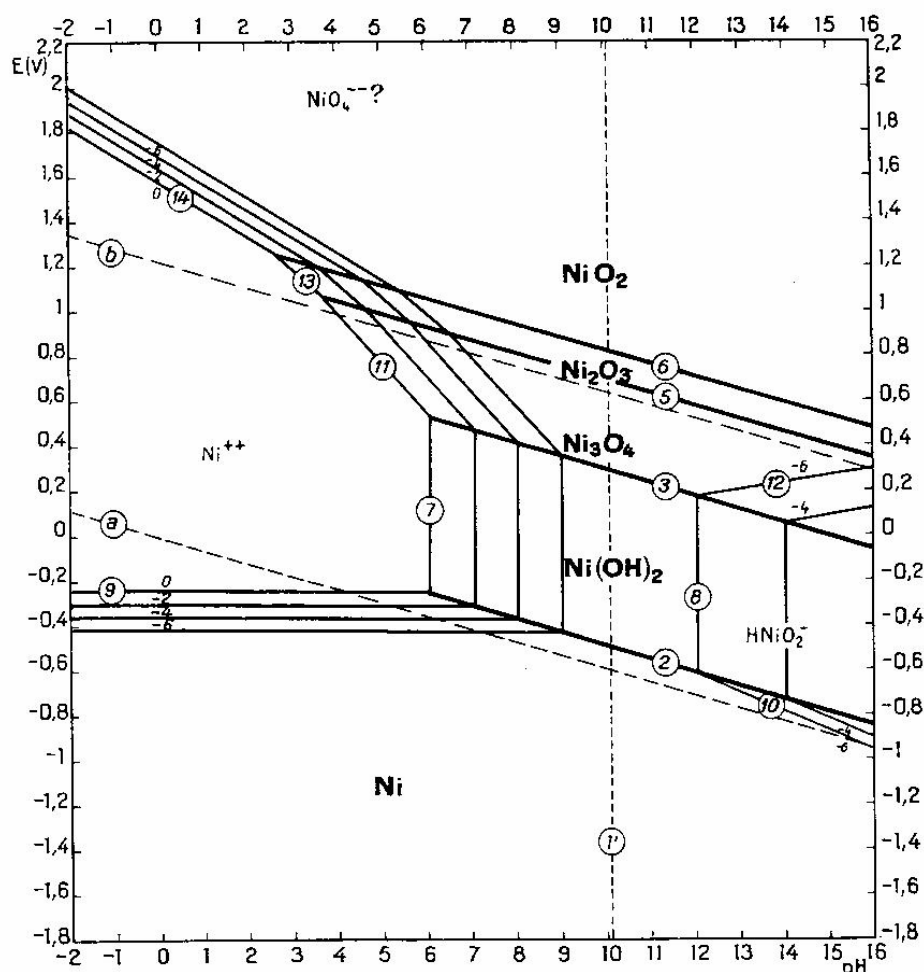


Figura 7: Diagrama de Equilíbrio Potencial - pH para o Sistema Água / Níquel a 25°C (Referência: POURBAIX, 1996)

3.4 CARACTERÍSTICAS DO VANÁDIO

O nome Vanádio foi dado em homenagem a deusa nórdica *Vanadis* por representar à beleza e fertilidade. O nome foi dado porque o elemento de cores bonitas era utilizado como corante na fabricação de cerâmica. O elemento Vanádio foi descoberto em 1801 como Vanadato de Chumbo por um mexicano, Manuel del Rio, mas foi confundido como um elemento na forma de Cromo. Foi redescoberto em 1830 na conversão de escórias pelo químico sueco Nils Gabriel Seftström.

O abastecimento global de Vanádio origina de fontes como, por exemplo, a indústria metalúrgica e de resíduos de petróleo. É encontrado em minerais como Carnotita, Mottramita, Patronita, Roscoelita e Vanadinita, deposita-se na Bauxita, em rochas fosfatadas, óleos crus e óleos pesados. Até o presente, o mundo conhece reservas necessárias para abastecer todo o mercado.

3.4.1 PROPRIEDADES FÍSICAS DO VANÁDIO

O vanádio é um importante produto que é utilizado quase que exclusivamente em ligas ferrosas e não-ferrosas e tem propriedades físicas como alta força de tensão, alta dureza e resistência à fadiga. O consumo de Vanádio na indústria de ferro e aço representa aproximadamente 85% da produção mundial.

O Vanádio é tratado através de processos severos como redução com cálcio, a lavagem, a extração por solventes e troca iônica para recuperação do metal na forma de ferrovanádio, pentóxido de vanádio ou na forma de outros elementos.

Países como a China, África do Sul e Rússia são os maiores produtores de ferrovanádio e outros óxidos tóxicos enquanto aproximadamente 40 outros países contribuem com quantidades pequenas em diferentes formas para o consumo global.

3.4.2 PROPRIEDADES QUÍMICAS DO VANÁDIO

O elemento Vanádio, com o número atômico 23 na tabela periódica foi isolado pela primeira vez em 1867 por Henry Roscoe. O Vanádio de alta pureza não era produzido desde 1925, até quando dois químicos americanos J. W.

Marden e M. N. Rich reduziram o pentóxido de vanádio (V_2O_5) com cálcio e produziram o metal Vanádio com 99,7% de pureza. O elemento Vanádio, de peso atômico 50,9415 g/mol, massa específica 5,96 g/cm³, e ponto de fusão 1929°C (Bauer *et al.*, 2002) é um metal de transição com alto ponto de fusão e com boa resistência a corrosão a baixas temperaturas.

O Vanádio metálico tem um alto brilho e é um dos metais mais pesados da tabela periódica. O metal é solúvel em ácido nítrico e ácido sulfúrico, porém insolúvel em ácido hidrocloreídrico. Vanádio metálico tem geralmente uma cor cinza prateado com um tom azulado. É utilizado na produção de antiferrugem e ferramentas de aço.

A Figura 8 mostra o diagrama de equilíbrio Potencial – pH (diagrama de Pourbaix) para o elemento Vanádio. O diagrama mostra a estabilidade do Vanádio à 25°C. Observa-se que entre pH = 6 e pH = 13 existe uma zona de passivação definida para o Vanádio, para pH < 6 existe uma zona de oxidação e para pH = 14 existe uma possibilidade de formação de vanadato, ou seja, regiões bem definidas para trabalhar com o Vanádio.

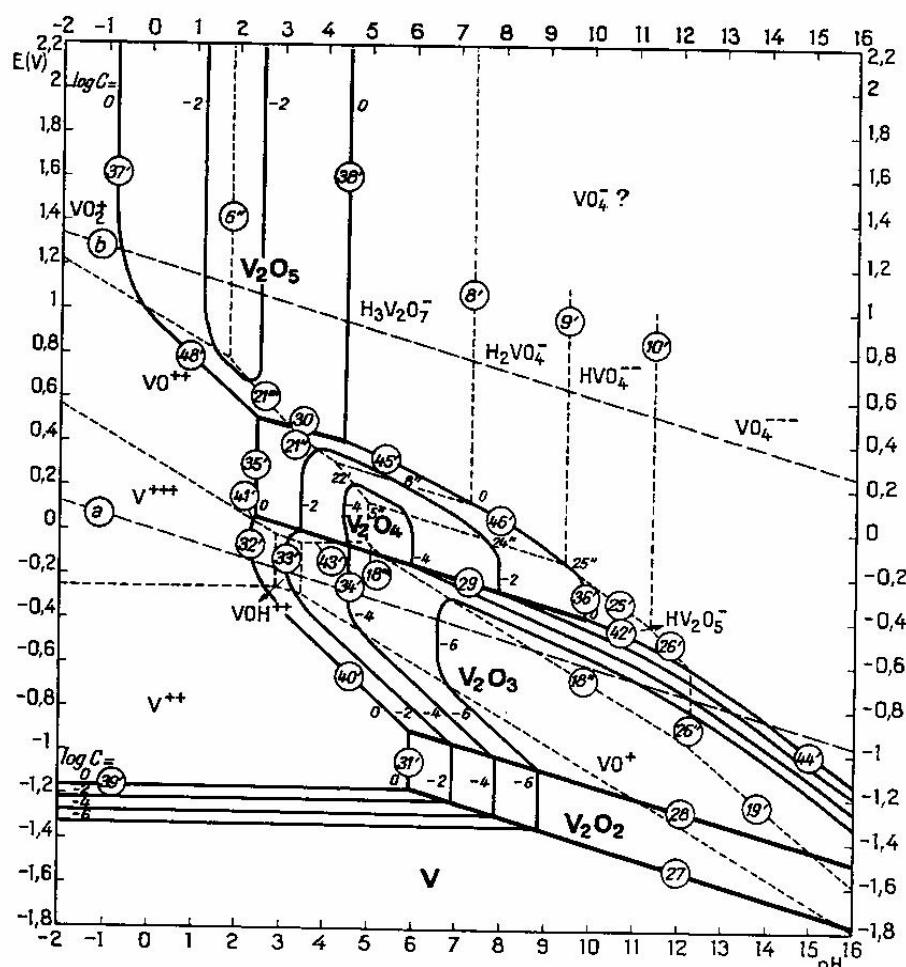


Figura 8: Diagrama de equilíbrio Potencial - pH para o Sistema Água / Vanádio a 25°C (Referência: POURBAIX, 1996)

3.5 AÇÃO DO VANÁDIO SOBRE O CATALISADOR

A ação do Vanádio é diferente da do Níquel. O Vanádio também tem uma ação desidrogenante, porém muito menos ativo. Sua ação principal é outra. O Vanádio depositado pela carga do catalisador, ao chegar ao regenerador, se oxida, formando pentóxido de vanádio (V_2O_5) que, ao entrar em contato com o sódio, também presente, forma um composto que, nas condições de temperatura do conversor, tem a forma líquida. Esse produto, por ser líquido, tem uma grande mobilidade, percorrendo a superfície do catalisador. Ao entrar em contato com as

estruturas cristalinas das zeólitas, o Vanadato de Sódio causa a destruição da sua cristalinidade, e conseqüentemente há uma considerável redução da área superficial, causando uma inevitável perda da atividade catalítica. O Vanadato de Sódio, após destruir uma estrutura zeolítica, migra novamente pela superfície catalítica, atacando outras zeólitas e destruindo-as (ABADIE E., 1997).

3.6 PROCESSOS DE RECUPERAÇÃO DE METAIS

A remoção de metais pesados presentes em efluentes industriais e/ou solos contaminados pode ser feita por meio de diversos processos tanto em escala de laboratório como processos industriais.

As formas em que os metais encontram-se em solução, determinam o tratamento específico a ser escolhido ou a adaptação de um tratamento convencional. A remoção de metais pesados presentes em efluentes industriais pode ser feita por meio de diversos processos, tais como precipitação por via química, osmose reversa, adsorção em carvão ativado ou alumina e oxi-redução, entre outras (AGUIAR, M. R., 2002).

Os graves problemas ambientais gerados pelo aumento considerável dos descartes de efluentes industriais contaminados com metais pesados nos rios e mares, aliados às leis ambientais cada vez mais rigorosas, estimularam as pesquisas nesta área, visando a obtenção de métodos alternativos de baixo custo e mais eficientes no tratamento de águas e despejos.

Alguns exemplos desses métodos são: ultrafiltração, remoção por biomassa de plantas aquáticas, utilização de matéria orgânica morta, emprego de

microrganismos, precipitação de metais por solos incinerados, precipitação e flotação de sulfetos, resinas de troca-iônica, reatores de leitos particulados, etc.

As resinas de troca iônica são muito utilizadas nas indústrias para a remoção de íons em água potável ou em águas de caldeira e na purificação de substâncias orgânicas e inorgânicas. Entretanto, a utilização desse material no tratamento de efluentes contendo metais pesados é economicamente inviável. Desse modo, pesquisas vêm sendo desenvolvidas com o objetivo de se empregar trocadores iônicos naturais, como por exemplo, os aluminossilicatos, os quais apresentam baixo custo e alta disponibilidade.

CAPÍTULO 4

CATALISADORES DE CRAQUEAMENTO

4. CATALISADORES DE CRAQUEAMENTO

Os catalisadores são substâncias que tomam parte nas reações químicas, não sendo, porém, consumidas nas mesmas. Um catalisador ideal é, assim, uma substância que participa de uma reação para "efeito de presença", e sua composição final permanece idêntica à inicial.

Catalisadores de craqueamento são espécies multicomponentes que contém, basicamente um componente ativo (zeólita), uma matriz ativa (alumina), uma matriz inerte (argila) e um sistema colante (sol ou gel de sílica-alumina). O componente ativo, uma zeólita com estrutura faujasita (Figura 9), vem sendo continuamente modificada com o objetivo de melhorar sua estabilidade e atividade intrínseca, as quais afetam sobremaneira o desempenho final do catalisador. Dentro das modificações realizadas, se destaca a introdução das terras raras na zeólita, por troca iônica, seguida de uma calcinação, a qual acarreta um aumento da estabilidade e atividade. Com raras exceções, todos os catalisadores comerciais de craqueamento são baseados em combinações de sílica-alumina.

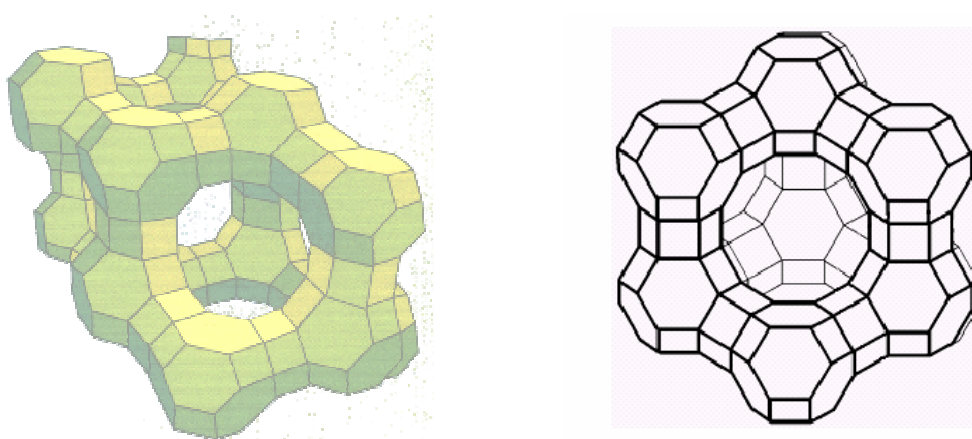


Figura 9: Faujasita e Célula Unitária da Zeólita Y (BEMVINDO da L., A., 1995)

4.1 CATALISADORES NATURAIS

Foram os primeiros a serem utilizados no “cracking”. Eram argilas do tipo denominado montmorilonita submetidas a tratamentos ácidos. Esse mineral é um alumino-silicato hidratado de sódio e magnésio.

Embora amplamente utilizados nos primórdios do craqueamento, as argilas tratadas tinham dois grandes inconvenientes. O primeiro deles prende-se à presença de ferro na rede cristalina, proveniente do minério original. Este componente era responsável pela alteração da seletividade do catalisador, isto é, havia formação de altas quantidades de coque e gás combustível e pouca formação de GLP e gasolina.

Outro problema era a baixa resistência do catalisador quando submetido a altas temperaturas de regeneração, o que ocasionava redução de sua atividade.

4.2 CATALISADORES AMORFOS

Os catalisadores amorfos de sílica-alumina são baseados na combinação de hidrogéis de sílica e alumina, de forma tal que o produto final contém de 10 a 15% de Al_2O_3 (baixa alumina), ou de 20 a 30% (alta alumina). O catalisador de baixa alumina foi inicialmente desenvolvido e utilizado. Mais tarde, com a continuidade das pesquisas, notou-se que um acréscimo na porcentagem de alumina tornava o catalisador mais ativo e seletivo. Isto significava na prática um incremento na produção de hidrocarbonetos na faixa da gasolina e redução no rendimento em coque.

4.3 CATALISADORES ZEOLÍTICOS

Os catalisadores comerciais de craqueamento do tipo zeolítico consistem em uma quantidade variável (3% a 40% em peso) de zeólitas intimamente dispersa numa massa de sílica-alumina amorfa denominada matriz.

Da parte mais elevada do reator os vapores passam à coluna de fracionamento. No fundo da coluna, para serem recicladas, ficam as frações mais pesadas, que ainda encerram traços do catalisador. Os vapores craqueados sobem no interior da coluna de fracionamento e pelas saídas laterais, onde são retirados os gasóleos craqueados, pesados e leves. Pela parte superior da coluna obtêm-se os vapores de gasolina craqueada e mais os hidrocarbonetos gasosos (etano e eteno, propano e propeno, butano e buteno, etc), que constituem matéria-prima para a indústria petroquímica e para a separação de gás liquefeito de petróleo.

4.3.1 COMPOSIÇÃO DOS CATALISADORES ZEOLÍTICOS

As zeólitas foram reconhecidas pela primeira vez em 1756 pelo mineralogista sueco Baron Axel Frederick Consted. O termo zeólita (zéo e lithos) vem do grego e significa “pedra que ferve” (BEMVINDO da L., A., 1995).

Zeólitas são aluminossilicatos de metais alcalinos ou alcalino-terrosos, predominantemente sódio e cálcio. Em 1845, Way descobriu que determinados tipos de solos tinham a propriedade de reter sais de amônia, e Breck constatou que os silicatos hidratados de alumínio no solo eram os responsáveis pela troca iônica. Em 1925, Weigel e Steinholf foram os primeiros a constatar que a zeólita *chabazita* absorvia seletivamente moléculas orgânicas menores e rejeitava

moléculas maiores. Em 1932, McBain denominou esse fenômeno de peneiramento molecular, e já nas décadas de 40 e 50, as pesquisas sobre as propriedades das zeólitas tomaram um impulso muito grande. A partir de então, ficou claro o potencial de utilização das zeólitas em processos industriais.

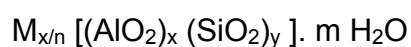
Em 1862, a síntese da primeira zeólita foi relatada por St. Clair Deville, que produziu a zeólita *levynita* através do aquecimento em tubo de vidro, a 170°C de uma solução aquosa de silicato de potássio e aluminato de sódio.

É creditada a Barrer (1951) a primeira síntese da zeólita chamada *anacima*, caracterizada através de Difração de Raios-X, com reprodutividade de resultados, o que não havia sido até então obtido, devido à falta de técnicas adequadas. Em 1980 já haviam sido identificados 40 tipos de zeólitas naturais.

As zeólitas englobam um grande número de minerais naturais e sintéticos que apresentam características comuns. São aluminossilicatos hidratados de metais alcalinos ou alcalino-terrosos (principalmente sódio, potássio, magnésio e cálcio), estruturados em redes cristalinas tridimensionais, compostas de tetraedros do tipo TO_4 ($T = Si, Al, B, Ge, Fe, P, Co$) unidos nos vértices através de átomo de oxigênio.

Nas zeólitas mais comuns, na fórmula TO_4 , o T representa o Si ou o Al. A fórmula química por célula unitária é mostrada abaixo, (BEMVINDO da L. A., 1995) dando a fórmula estrutural de uma zeólita.

Equação 1: Fórmula Estrutural de uma Zeólita



Sendo:

M = cátion de valência n

n = valência do elemento

m = número de moléculas de água

x + y = número de tetraedros por célula unitária

A estrutura as zeólitas apresenta canais e cavidades interconectadas de dimensões moleculares, nas quais se encontram os íons de compensação, moléculas de água ou outros adsorbatos e sais. Esse tipo de estrutura microporosa confere as zeólitas uma superfície interna muito grande, quando comparada à sua superfície externa. A estrutura da zeólita permite a transferência de matéria entre os espaços intracristalinos, no entanto, essa transferência é limitada pelo diâmetro dos poros das zeólitas. Dessa forma, só podem ingressar ou sair dos espaços intracristalinos aquelas moléculas cujas dimensões são inferiores a um certo valor, que varia de uma zeólita à outra.

A estrutura das zeólitas confere às mesmas propriedades de grande importância para os processos industriais, tais como:

- Alto grau de hidratação;
- Baixa densidade e grande volume de vazios quando desidratada;
- Estabilidade da estrutura cristalina, quando desidratada;
- Propriedades de troca catiônica;
- Canais uniformes nos cristais desidratados;
- Condutividade elétrica;
- Adsorção de gases e vapores e

- Propriedades catalíticas.

A alta eficiência de adsorção das zeólitas está relacionada com a grande superfície interna, devido à sua estrutura cristalina ser caracterizada por cavidades espaçosas. A *mordenita* tem uma superfície interna de 400 m²/g, e a *clinoptilolita* é de 300 m²/g. Para o caso da *mordenita* a quantidade de SO₂ adsorvido é de 47-120 ml/g.

Uma propriedade importante das zeólitas é a troca de base ou troca de cátions, que ocorre quando passa uma solução aquosa através dos canais; nesse processo os íons em solução podem ser trocados por íons da estrutura.

A grande capacidade de troca catiônica das zeólitas deve-se ao desequilíbrio de cargas que atrairão o cátion mais próximo, de maneira a manter a neutralidade.

A propriedade de troca catiônica da zeólita é uma função da relação Si e Al. A capacidade é expressa em número de cátions por unidade de massa ou volume, disponível para troca.

A propriedade catalítica está relacionada principalmente com as superfícies ativas da estrutura das zeólitas, com os sistemas internos de passagens e vazios, o tamanho das cavidades internas e a propriedade de troca catiônica.

4.4 CRAQUEAMENTO CATALÍTICO

O Craqueamento Catalítico é um processo de refino que visa aumentar a produção de gasolina e GLP de uma refinaria através da conversão de cortes pesados provenientes da destilação do petróleo (gasóleos e resíduos) em frações mais leves. É um processo largamente utilizado em todo o mundo, uma vez que a

demanda de gasolina em vários países é superior a dos óleos combustíveis. O craqueamento catalítico corrige a produção de gasolina e GLP, suplementando a diferença entre a quantidade obtida diretamente do petróleo e a requerida pela refinaria de modo a atender ao mercado de sua área de influência.

No processo, conhecido também como FCC (*“Fluid Catalytic Cracking”*), a carga (gasóleos provenientes da destilação a vácuo, e que seria utilizado como óleo combustível) entra em contato com um catalisador a uma temperatura elevada, ocorrendo à ruptura (*“cracking”*) das cadeias moleculares, dando origem a uma mistura de hidrocarbonetos que são posteriormente fracionados.

O processo FCC (*“Fluid Catalytic Cracking”*) é hoje um processo largamente difundido em todo o mundo, devido principalmente a dois fatores: o primeiro consiste no fato de contribuir eficazmente com a refinaria no sentido de ajustar sua produção às reais necessidades do mercado consumidor local, devido à sua flexibilidade operacional. O segundo fator está diretamente ligado ao fator econômico. Transformando frações residuais, de baixo valor comercial em derivados de alto valor comercial tais como gasolina e GLP, o craqueamento catalítico aumenta em muito os lucros da refinaria devido à sua alta rentabilidade.

4.5 DESCRIÇÃO DO PROCESSO DE CRAQUEAMENTO

O processo de craqueamento consiste na quebra de moléculas pesadas presentes nos gasóleos e resíduos, pela ação de um catalisador a altas temperaturas. A ruptura das ligações possibilita o aparecimento de moléculas leves, principalmente compostos de 3 a 12 átomos de carbono (GLP e gasolina), devido à seletividade do catalisador utilizado. As reações provocam também a

formação, em menor escala, de gases leves (C_1 e C_2), gasóleos leves e pesados e coque, este último depositando na superfície do catalisador, sendo um dos responsáveis pela desativação do catalisador.

O craqueamento catalítico usa calor, pressão e um catalisador para efetuar a quebra de grandes moléculas de hidrocarbonetos em moléculas menores e mais leves. O craqueamento catalítico substituiu amplamente o craqueamento térmico, pois é possível, através dele, produzir mais gasolina de alta octanagem, assim como menores quantidades de óleos combustíveis pesados e de gases leves, em condições operacionais consideravelmente mais brandas.

O processo de craqueamento catalítico, assim como outros processos de refino que utilizam catalisadores produzem coque, que se deposita sobre a superfície do catalisador, diminuindo suas propriedades catalíticas. O catalisador precisa, portanto, ser regenerado continuamente ou periodicamente. Isto é feito essencialmente através da queima do coque em altas temperaturas. O método e a frequência com os quais o catalisador será regenerado constituem o fator principal do projeto das unidades de craqueamento catalítico. Vários tipos de reatores de craqueamento catalítico estão em uso no mundo atualmente, incluindo reatores de leito móvel e leito fluidizado. Os reatores de leito fluidizado são, de longe, os mais comuns (ABADIE E., 1997).

Nos processos de leito fluidizado, o óleo e seu vapor, pré-aquecidos a uma temperatura de cerca de 260° a 430 °C, entram em contato com o catalisador quente, a uma temperatura aproximadamente de 700°C, dentro do reator, na própria linha de alimentação. Esta linha de alimentação, chamada de “*riser*”, é a

zona na qual a maioria das reações ocorre, já que o tempo de contato catalisador/óleo é inferior a um segundo nos sistemas mais modernos.

O catalisador é um granulado muito fino e, quando misturado com o vapor, apresenta muitas das propriedades de um fluido. O catalisador fluidizado e os vapores de hidrocarbonetos que já reagiram são separados, e qualquer resíduo de óleo que permaneça sobre o catalisador é removido através de retificação com vapor d'água. Os vapores craqueados alimentam então uma torre de fracionamento, onde as várias frações obtidas são separadas e coletadas. Já o catalisador segue para um vaso separado, onde será regenerado em um processo de queima com ar, que promove a remoção dos depósitos de coque. A queima dos depósitos de coque gera uma grande quantidade de energia, que serve como fonte de calor para a carga, e supre não apenas a energia necessária às reações de craqueamento, como também o calor necessário para o aquecimento e vaporização da mesma. A etapa de regeneração pode ter um ou dois estágios, dependendo da natureza do processo utilizado.

O processo de craqueamento catalítico é uma das fontes mais significativas de poluentes atmosféricos dentro das refinarias. Emissões atmosféricas oriundas das operações de craqueamento catalítico incluem as emissões da queima de combustíveis para geração de calor, emissões fugitivas de hidrocarbonetos e emissões geradas durante a etapa de regeneração do catalisador. Concentrações relativamente altas de monóxido de carbono podem ser produzidas durante a regeneração do catalisador. Este, normalmente é convertido em dióxido de carbono no próprio regenerador ou, mais adiante, numa caldeira própria para a queima de CO. Além disso, uma considerável quantidade de particulados de

catalisador é produzida nas unidades de FCC, em resultado do constante atrito entre os grãos do mesmo. Muitos desses particulados, que consistem basicamente de alumina e de pequenas quantidades de níquel, são carregados junto com a corrente de monóxido de carbono até o queimador desta última. Os finos do catalisador são então separados da corrente resultante de dióxido de carbono, através do uso de ciclones e/ou de precipitadores eletrostáticos, sendo então enviados para tratamento ou disposição adequada.

O processo mais comum é o chamado FCC, no qual o óleo é craqueado em presença de um catalisador finamente dividido, o qual é mantido em um aerador ou no estado fluidizado junto com os vapores de óleo. O fluido craqueador consiste de uma seção catalítica e uma seção fracionadora operando juntamente com a unidade de processamento integrada. O fluido catalítico é continuamente circulado entre o reator e o regenerador utilizando ar e vapores de óleos.

Um processo típico de FCC envolve uma mistura de um hidrocarboneto pré-aquecida trocando calor, regenerado com a entrada do *Riser* conduzindo até o Reator. A troca é combinada com o vapor reciclado dentro do *Riser*, vaporizado e levado ao reator a uma temperatura de 482°C a 538°C. O craqueamento ocorre a uma pressão entre 0,7 bar e 2,0 bar.

O catalisador gasto é regenerado eliminando o coque que acumulou durante o processo. O catalisador gasto flui através do *Stripper* até o regenerador, onde a maior parte do coque depositado queima na base onde o ar pré-aquecido e o catalisador gasto são misturados. Catalisador novo é adicionado até otimizar o processo de craqueamento.

A Figura 10 mostra um esquema de craqueamento catalítico utilizado em processos industriais com seus equipamentos básicos de funcionamento (“Riser”, Retificador, Reator e o Regenerador de Catalisador).

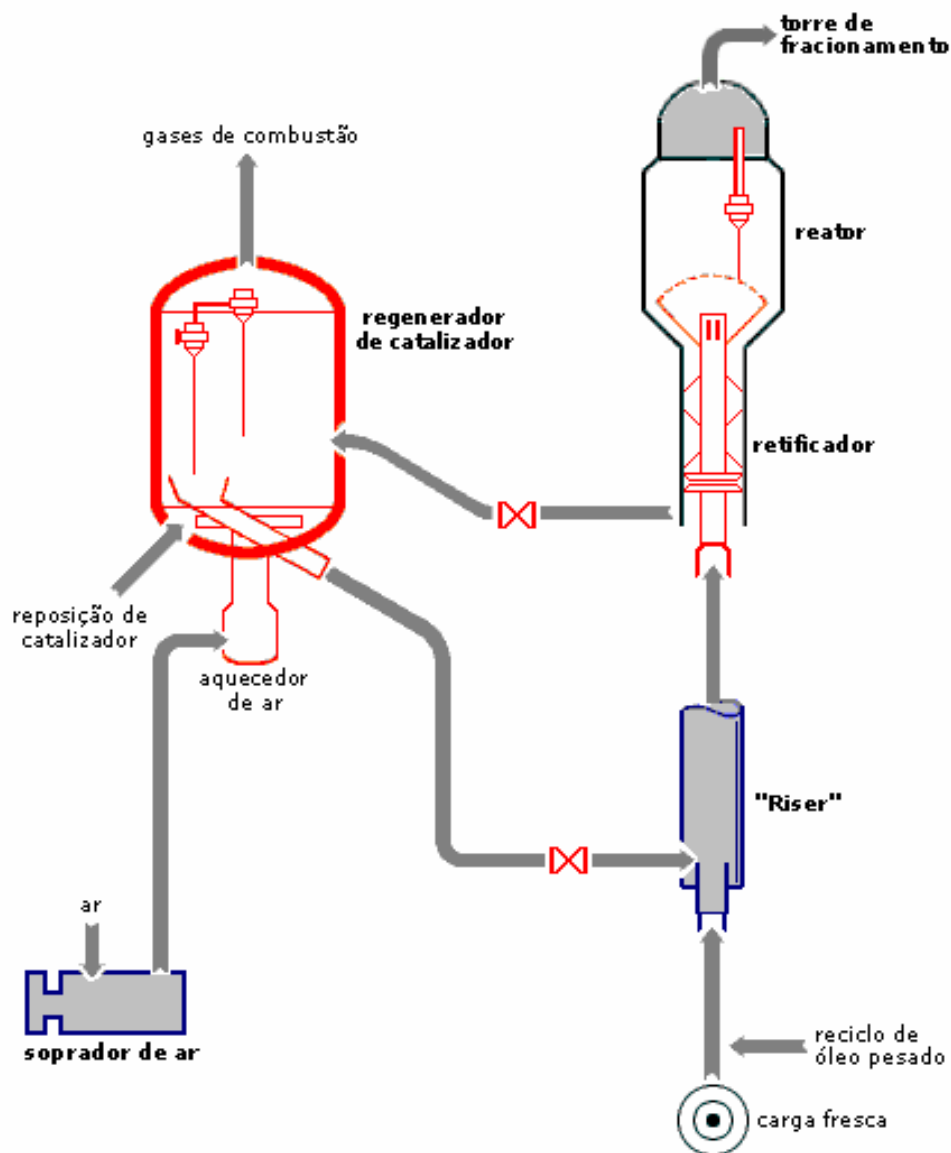


Figura 10: Esquema do Processo de Craqueamento Catalítico Fluido
(Fonte: Apostila Craqueamento Catalítico – Petrobras, 1997)

CAPÍTULO 5

REMEDIAÇÃO ELETROCINÉTICA

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

5. REMEDIAÇÃO ELETROCINÉTICA – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

5.1 INTRODUÇÃO

A Remediação Eletrocinética é uma aplicação controlada da migração elétrica e da eletroosmose juntamente com reações de eletrólise nos eletrodos (ACAR, *et al*, 1994).

A Remediação Eletrocinética, também chamada de Processamento Eletrocinético do Solo, Eletromigração, Descontaminação Eletrocinética, ou Eletrocorreção, pode ser utilizada para separar (extrair) metais e alguns tipos de resíduos orgânicos de solos saturados ou insaturados, lamas e sedimentos (ACAR, Y.B., 1997).

A tecnologia de processamento do solo *in situ* é inicialmente uma técnica de separação e remoção para extrair contaminantes dos solos.

A Remediação Eletrocinética baseia-se na aplicação de uma corrente direta de baixa intensidade ou de um potencial entre os eletrodos localizados no solo. Os contaminantes são mobilizados na forma de espécies carregadas ou partículas, como mostra com detalhes a Figura 11. Algumas variações desta técnica envolvem a extração direta dos íons metálicos já na forma de metal sendo que outras envolvem a extração dos íons metálicos utilizando um processo posterior de resinas de troca iônica.

A Remediação Eletrocinética também pode ser usada para retardar ou prevenir a migração e/ou difusão de contaminantes, direcionando-os para pontos específicos e desviando-os de lençóis freáticos (ACAR, Y.B., 1997).

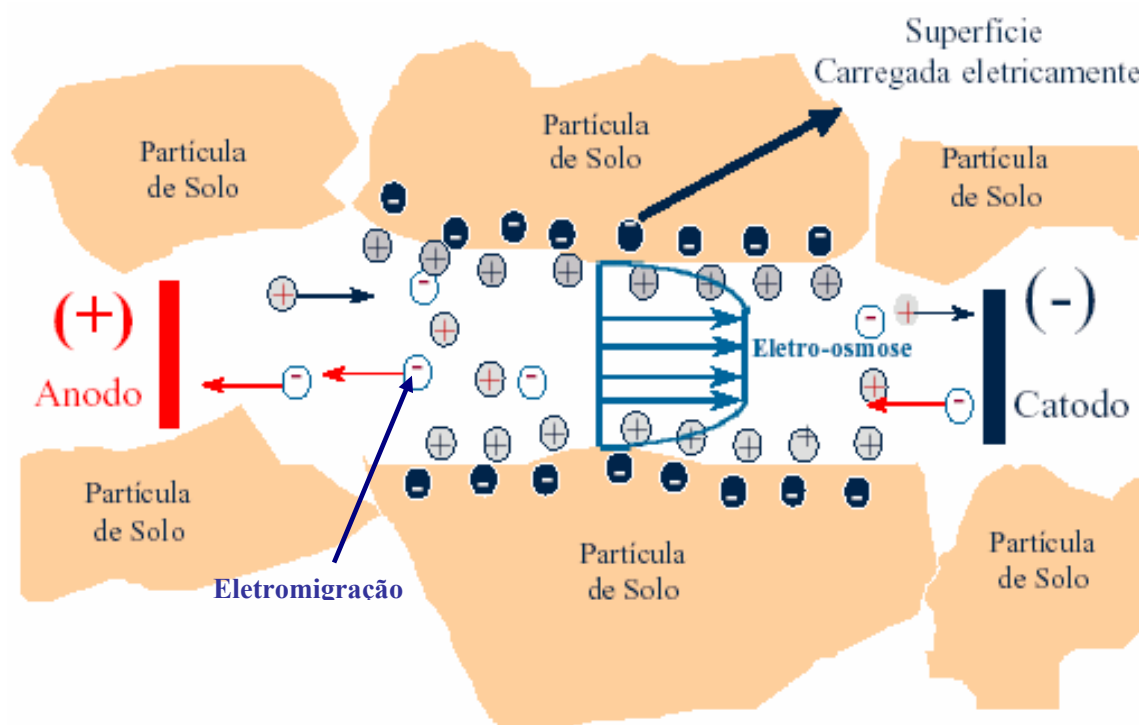


Figura 11: Eletrosmose e Eletromigração de Íons (Acar e Alshawabkeh, 1996)

Atualmente tem sido considerado promissor a aplicação de processos eletrocinéticos, especialmente para remediação de solos contaminados de baixa permeabilidade, onde o campo elétrico gerado mobiliza espécies carregadas eletricamente, partículas e íons no solo pelos seguintes processos: (ROSAND, *et al.*, 1995 in EPA, 1997).

São quatro os principais fenômenos que comandam os processos eletrocinéticos: Eletromigração, Eletrosmose, Eletroforese e Eletrólise. Esses fenômenos são mostrados com mais detalhes a seguir:

- **Eletromigração:** Eletromigração ou íon-migração é o mecanismo primário da eletroremediação quando os contaminantes são iônicos. Estes fatores

influenciam as condições de equilíbrio tanto para o solo quanto para os contaminantes. Em sistema de meios porosos com concentração aquosa moderada de eletrólitos, a eletromigração de íons é a maior causa de condução de corrente. Segundo WIECKZOREC C., 2004, o gradiente motriz para o processo de transporte é a força campo elétrico no solo.

Em uma aproximação unidimensional, assumindo uma permeabilidade isotrópica e um campo elétrico homogêneo, a velocidade do movimento dos íons da eletromigração causada pelo campo elétrico à diluição infinita é medida pela mobilidade iônica, (PAMUKCU S. 2004).

Equação 2: Mobilidade Iônica à diluição Infinita

$$u_m = -\frac{z.F}{R.T} . D^* . \frac{\partial f}{\partial x}$$

Sendo:

u_m = Mobilidade Iônica ($\text{mol.m.s}^{-1}.\text{N}^{-1}$);

z = Valência ou Número de elétrons envolvidos na reação;

F = Constante de Faraday (A.s.mol^{-1});

R = Constante Universal dos Gases (atm.L/mol.K);

T = Temperatura (K);

D = Coeficiente de Difusão Efetiva do íon (m^2/h);

$\partial f / \partial x$ = Gradiente Elétrico (V/m);

A velocidade de eletromigração dos íons pode ser calculada de acordo com a equação de Probst (PAMUKCU S., 2004).

Equação 3: Velocidade de Eletromigração Iônica

$$v_{em} = u \cdot z \cdot F \cdot \frac{\Delta \varphi}{\Delta x}$$

Sendo:

v_{em} = Velocidade de Eletromigração (m/s);

u = Mobilidade Iônica ($\text{mol} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{N}^{-1}$);

$\Delta \varphi / \Delta x$ = Força Campo Elétrico (V/m);

- **Eletroosmose:** A eletroosmose é o transporte de fluido intersticial sob um gradiente elétrico. A eletroosmose é o complemento da eletroforese. Enquanto a eletroforese envolve um discreto transporte de partículas através da água, a eletroosmose envolve o transporte através de uma rede contínua de partículas sólidas. O movimento da camada difusa é descrito atualmente como a migração de cargas carregadas através de um campo, carregando a água de hidratação e mostrando uma força de arraste viscoso ao seu redor. A Figura 12 ilustra o desenvolvimento do fluxo eletroosmótico.

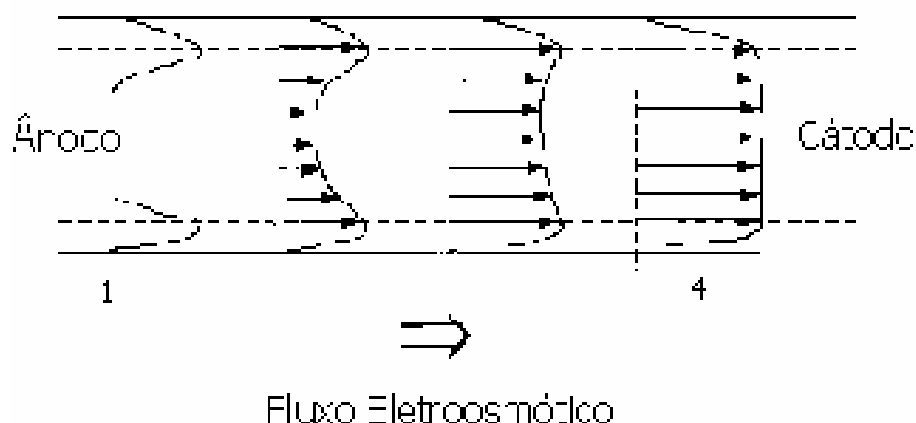


Figura 12: Desenvolvimento do Fluxo Eletrosmótico: 1. Aplicação de campo, 4. Condições de Fluxo Completamente Desenvolvido (PAMUCKU S.,2004)

O fluxo eletrosmótico foi mostrado para ser independente da distribuição do tamanho do poro ou da presença de macro-poros (ACAR e ALSHAWABKEH, 1993). Entretanto a eletrosmose é um método eficiente para gerar um transporte uniforme de fluido e massa em solos argilosos. A contribuição relativa da eletrosmose e a migração iônica para o transporte de massa total variam de acordo com o tipo de solo, conteúdo de água, tipos de espécies iônicas, concentração iônica e condições de processo. A advecção eletrosmótica é mais utilizada para transporte de contaminantes em argilas e solos de baixa permeabilidade, desde que a condutividade eletrosmótica da argila seja freqüentemente muito maior do que a condutividade hidráulica. A advecção eletrosmótica é capaz de transportar substâncias não-iônicas e não-polares tão bem como espécies iônicas através de solos porosos em direção ao cátodo. Isto é melhor realizado quando o estado do material (dissolvido, em suspensão, emulsificado, etc.) é adequado para o fluxo de água carrear através dos poros

alongados sem causar uma tomada imóvel do material concentrado para acumular a alguma distância do eletrodo.

Segundo PAMUKCU S., 2004, o fluxo eletroosmótico pode ser descrito análogo à Lei de Darcy como:

Equação 4: Fluxo Eletroosmótico

$$Q_e = k_e \cdot \frac{\Delta\varphi}{\Delta x} \cdot A$$

Sendo:

Q_e = Fluxo eletroosmótico (m³/s);

k_e = Condutividade Eletroosmótica (m²/V.s);

$\Delta\varphi/\Delta x$ = Força Campo Elétrico (V/m);

A = Área da Seção Transversal (m²);

A velocidade eletroosmótica é dada pela equação de Helmholtz-Schmoluchowski (PAMUKCU S., 2004):

Equação 5: Velocidade Eletroosmótica

$$v_\infty = \frac{\varepsilon \cdot \zeta}{\mu} \cdot \frac{\Delta\varphi}{\Delta x}$$

Sendo:

v_∞ = Velocidade eletroosmótica (m.s⁻¹);

ε = Permissividade da Solução (A². s².N⁻¹.m⁻¹);

ζ = Potencial Zeta (V);

μ = Viscosidade Dinâmica (N.s.m⁻²).

$\Delta\phi/\Delta x$ = Força Campo Elétrico (V/m).

A quantidade molar de elétrons transferidos da superfície do eletrodo pode ser calculada de acordo com a equação de Schimit e Marb (PAMUKCU S., 2004):

Equação 6: Quantidade Molar de Elétrons Transferidos

$$Q = 1,0362.10^{-5} \left[\frac{mol}{A.s} \right] . I t$$

Sendo:

Q = Quantidade de elétrons transferidos (mol);

I = Corrente Elétrica (A);

t = Tempo (s);

A = Área (m²).

O movimento da camada difusa é atualmente descrito como sendo íons carregados que migram através de um campo, carregando a água de hidratação o qual exerce um arraste viscoso da água ao seu redor. A Figura 6 mostra o desenvolvimento do fluxo eletroosmótico.

- **Eletrólise:** reações químicas associadas com o campo elétrico. A eletrólise é um processo eletroquímico, caracterizado pela ocorrência de reações de oxidação-redução em uma solução condutora quando se estabelece uma diferença de potencial elétrico entre dois (ou mais) eletrodos mergulhados nessa solução. O

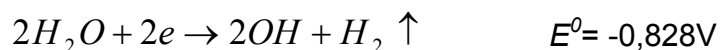
entendimento da eletrólise só é possível quando for conhecido o comportamento de todas as substâncias envolvidas no processo, pois cada substância se comporta de determinada maneira quando em solução e, em especial de forma mais complexa, quando uma corrente elétrica atravessa essa solução.

A principal reação observada é a eletrólise da água. No cátodo, a água é reduzida conduzindo à produção de **gás hidrogênio (H₂)** e **íons hidroxila (OH⁻)**. No ânodo, a água é oxidada e é gerado gás oxigênio (O₂) e íons hidrogênio (H⁺). As equações abaixo representam as reações que ocorrem no cátodo e no ânodo. A Equação 7 (YAN, J. F. *et al*, 1992) é relativo à formação de gás hidrogênio devido a eletrólise da água. A Equação 8 (OYANADER. R., MARIO A. 2004), refere-se a formação de gás hidrogênio devido ao eletrólito suporte (H₂SO₄) durante o experimento. A

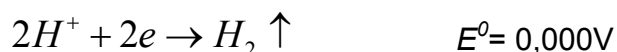
Equação 9 (YAN, J. F. *et al*, 1992) refere-se a redução do oxigênio devido ao oxigênio dissolvido presente na solução. Segundo (YALCIN B. ACAR, 1997), no ânodo ocorre a redução da água com formação de gás oxigênio (Equação 10).

Cátodo:

Equação 7: Formação de Gás Hidrogênio Devido à Eletrólise da Água:



Equação 8: Formação de Gás Hidrogênio Devido ao Eletrólito Suporte:



Equação 9: Redução do Oxigênio Devido ao Oxigênio Dissolvido:



Ânodo:

Equação 10: Redução da Água com Formação de Oxigênio



- **Eletroforese:** A eletroforese é um processo analítico de separação de misturas, cujo principal agente é o campo elétrico. Partículas, moléculas ou íons que têm a capacidade de adquirir carga eletrostática livre, em solução ou suspensão, migram para o pólo de carga oposta às suas, quando submetidas à ação de um campo elétrico. Este fenômeno fica evidenciado na Figura 13, a qual mostra o fenômeno da Eletroforese. Para que uma partícula se mova em um campo elétrico, é necessário que possua carga, isto é, um excesso ou deficiência de elétrons, resultando em carga eletrostática livre. Esta migração é regida pela Lei de Coulomb: “Partículas ou íons de carga positiva migram para o pólo negativo (cátodo) e moléculas ou íons de carga negativa vão para o pólo positivo (ânodo)”.

A velocidade com que uma partícula se movimenta no campo elétrico depende de vários fatores, mas o de maior importância é a sua propriedade em adquirir carga elétrica. Dessa maneira, quanto maior for a densidade de carga elétrica livre de uma partícula, maior será a sua velocidade quando submetida à ação de um campo elétrico; as mais lentas serão aquelas de menor densidade de carga elétrica livre.

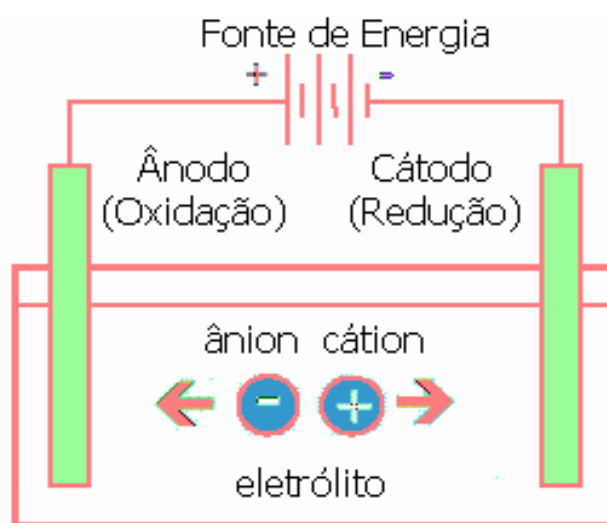


Figura 13: Diagrama esquemático da eletroforese do carregamento de partículas sob um campo elétrico.

Estes processos podem ser intensificados através do uso de surfactantes ou reagentes para aumentar as taxas de remoção de contaminantes nos eletrodos. Para o processo de migração nos eletrodos, os contaminantes podem ser removidos por redução no cátodo, precipitação/co-precipitação, bombeamento próximo ao eletrodo, ou de forma mais complexa com resinas de troca iônica (WALLMANN, P.C., 1994).

A eletromigração e a eletroosmose são as forças motrizes primárias utilizadas na remoção dos contaminantes nos poros do solo durante o processo de extração eletrocinética. Muitas reações eletroquímicas e interações de solos contaminados, tais como decomposição eletrolítica da água e adsorção e dessorção de contaminantes na superfície das partículas carregadas. Estas

reações e interações podem aumentar ou retardar a eficiência do processo de remediação (YEUNG *et al.*, 1997).

Desde 1930, são feitos ensaios para lixiviar metais no solo. No passado, pesquisas colocaram em evidência sais indesejados nos solos da agricultura.

A eletrocinética tem sido usada para remoção de água nos solos e lodos, e o primeiro registro da utilização desta técnica em campo está registrada desde 1939 (PAMUKCU e WITTLE, 1992 *in* EPA, 1997). A extração eletrocinética foi aplicada por primeiro na antiga União Soviética em 1970, para metais concentrados e para explorar os minerais nas profundidades dos solos (ACAR, 1992 *in* EPA, 1997). Em meados de 1980, numerosos pesquisadores realizaram separação eletroosmótica de metais nos solos, esta técnica passou a ser uma solução para o problema da contaminação (MATTSON e LINDGREN, 1994 *in* EPA, 1997).

Embora a tecnologia tenha provado ser praticável em muitos experimentos de laboratório, em escala de bancada e em testes em campo, ainda não se tem uma compreensão satisfatória sobre a interação entre os diversos mecanismos de transporte de massa e de carga. Conseqüentemente, os parâmetros de processo ainda não foram otimizados, não possibilitando o aumento da eficiência da técnica. Além disso, há ainda a necessidade de avaliação experimental de diversas formulações teóricas desenvolvidas para diversos processos de remediação de solos.

O conceito fundamental da tecnologia é mostrado na Figura 14. Esses dois mecanismos, eletro-osmose e eletromigração, são as forças motrizes principais para remover contaminantes dos poros do solo durante o processo de extração

eletrocinética. Os cátions são movidos em direção ao cátodo por reações combinadas de eletro-osmose e migração iônica (ALSHAWABKEH *et al*, 1999).

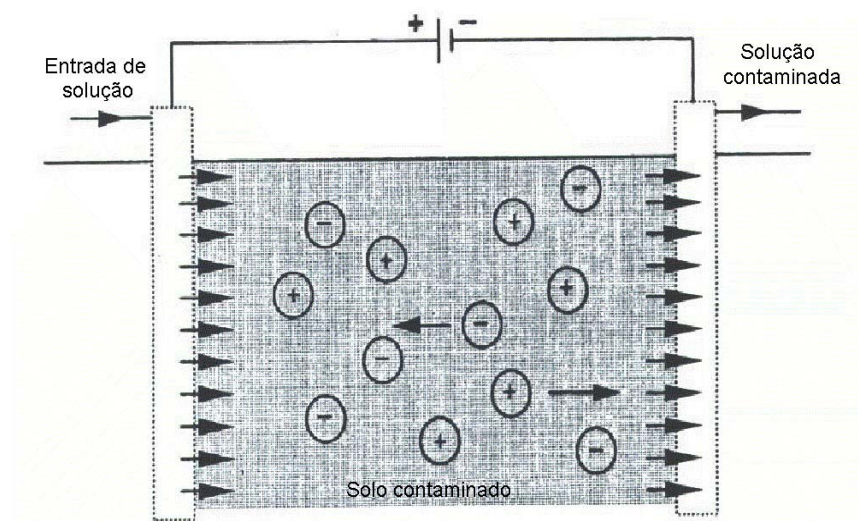


Figura 14: Conceito da extração eletrocinética de contaminantes (YEUNG, 1997)

O processo de remediação eletrocinética permite tirar partido de processos eletroquímicos e eletrocinéticos para promover a remoção de metais e de compostos orgânicos polares. Aplica-se ao solo uma corrente direta de baixa intensidade, na ordem de mA/cm^2 ou uma diferença de potencial elétrico na ordem de poucos volts por centímetro mediante a introdução de placas de eletrodos (YALCIN *et al*, 1994).

Esta técnica aplica-se a solos, sedimentos e lamas contaminados com metais pesados e compostos orgânicos polares.

A separação eletrocinética aplica-se principalmente no caso de solos de baixa permeabilidade, tais como solos argilosos saturados ou parcialmente saturados, difíceis de drenar.

É importante mencionar que estes mecanismos, embora mais significativos, não são os únicos mecanismos que governam o processo de remediação eletrocinética. Há pelo menos mais três mecanismos que participam neste processo: advecção (fluxo), convecção e difusão/dispersão (OYANADER-RIVERA, MARIO A., 2004). Estes mecanismos podem ser definidos a seguir:

- **Advecção:** é o mecanismo de transporte ocasionado pelo fluxo de água, uma vez que com o deslocamento da água, os contaminantes (solutos) presentes na mesma se movem na direção das linhas de fluxo com uma velocidade que, em princípio, é igual à velocidade média linear da água e sem alterar a sua concentração na solução (COELHO, H. M. G., *et al*, 1997).

- **Convecção:** É o fenômeno de movimento do fluido que pode ser natural (geralmente decorrente de forças de empuxo) ou forçada (decorrente da aplicação de forças externas). Ocorre quando a massa é transportada entre o contorno de uma superfície e um fluido que se move, ou entre dois fluidos que se movem quando são relativamente imiscíveis (SISSOM, L. E., PITTS, D. R., 1988).

- **Difusão:** Devido ao gradiente de concentração existente em um fluido, ocorre o transporte de contaminantes por difusão molecular ou simplesmente difusão, ou seja, o soluto dissolvido em água desloca-se de uma área de maior concentração para uma área de menor concentração, visando equalizar a concentração em toda a massa de fluido (COELHO, H. M. G., *et al*, 1997).

Estes três mecanismos podem estar presentes embora forças eletrostáticas podem não afetar o sistema. Porém, quando um campo eletrostático influencia o

sistema, os mecanismos de advecção, convecção e difusão/dispersão trabalham junto com o electro-mecanismo.

CAPÍTULO 6

MATERIAIS E MÉTODOS

6 MATERIAIS E MÉTODOS

O objetivo deste capítulo é apresentar os principais materiais utilizados no desenvolvimento do trabalho, bem como seus procedimentos e métodos que conduziram a recuperação dos metais Níquel e Vanádio em um reator eletrocinético.

6.1 MATERIAIS

A unidade experimental utilizada no trabalho para a recuperação dos metais Níquel e Vanádio está representada na Figura 15:



Figura 15: Arranjo experimental (a) Reator Eletrocinético, (b) Bomba Peristáltica, (c) Fonte de Potencial.

6.1.1 REATOR ELETROCINÉTICO

O reator utilizado neste trabalho foi projetado e construído segundo YEUNG, 1997, e está representado na Figura 16.

O reator construído tem o corpo em plástico tipo PVC (Policloreto de Vinila), onde nas extremidades foram colocadas duas câmaras de acrílico. Adaptada a uma delas está uma chapa de PVC juntamente com um eletrodo de aço inox 304, a qual foi chamada de câmara catódica, e na outra, junto a uma chapa de PVC, um eletrodo de chumbo, chamada de câmara anódica. O corpo do reator eletrocinético possui também cinco orifícios onde foram colocados tubos de teflon porosos para facilitar a coleta da solução contaminada.

Faz parte da unidade experimental, além do reator propriamente dito, uma fonte de potencial, uma bomba dosadora, o sistema sólido, catalisador de equilíbrio, e o sistema fluido, o eletrólito suporte (H_2SO_4).

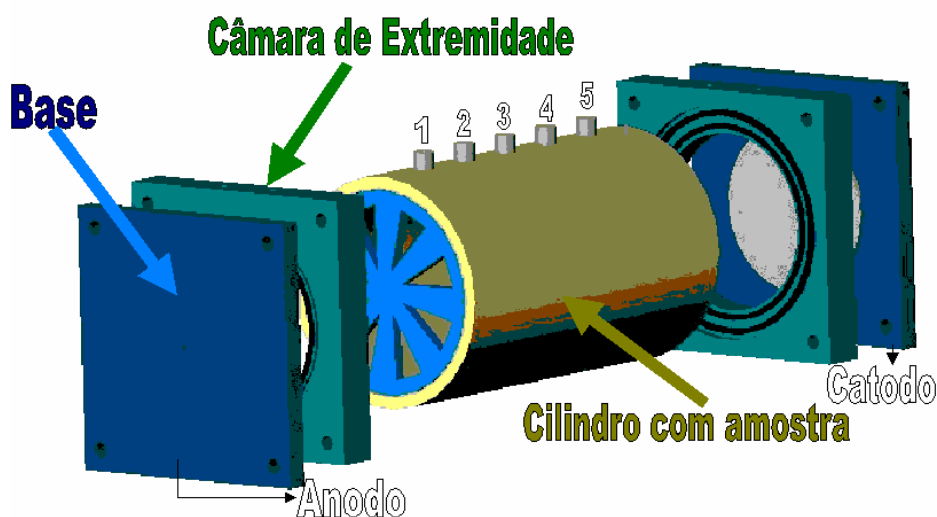


Figura 16: Representação Esquemática do Reator Eletrocinético Utilizado

6.1.2 FONTE DE POTENCIAL

A Fonte de Potencial utilizada é da marca GW, modelo 1830 D, com capacidade de 5,0 A e 30V e foi utilizada para realizar a medida e regulação do potencial elétrico contínuo. Esta fonte possibilitou a aplicação e controle de corrente ou potencial direto através de um multímetro integrado.

6.1.3 BOMBA DOSADORA PERISTÁLTICA

A Bomba Peristáltica utilizada é da marca Milan e através dela alimentou-se a solução de Ácido Sulfúrico (eletrólito suporte) na câmara anódica.

6.1.4 ELETRÓLITO

Como eletrólito foi utilizado o ácido sulfúrico preparado em diferentes composições para o experimento.

6.1.5 CATALISADOR DE EQUILÍBRIO

O leito de partículas sólidas foi constituído de catalisador de FCC (Craqueamento Catalítico Fluido) com sua atividade catalítica esgotada, o qual também é denominado de catalisador de equilíbrio (CE).

Este catalisador foi obtido da Refinaria Presidente Getúlio Vargas - PETROBRAS/REPAR, e é composto de alumina e uma certa porcentagem de zeólita, estando saturado de metais pesados e outros elementos como o coque.

6.2 MÉTODOS

Neste trabalho, as seguintes etapas foram realizadas para o desenvolvimento do trabalho:

- Metodologia e Preparação das Amostras;
- Preparação e Montagem do Reator Eletrocinético;
- Preparação do Eletrólito;
- Metodologia Experimental;
- Escolha dos Métodos de Análise;

6.2.1 METODOLOGIA DE PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

O catalisador foi prensado a fim de se obter uma pastilha para determinar a concentração dos elementos presentes no mesmo por meio da técnica de Fluorescência de Raios X. O mesmo método foi utilizado tanto para a caracterização das amostras iniciais como para a leitura das concentrações do catalisador ao final dos experimentos.

A seguir está descrito o procedimento para a preparação da pastilha:

- Faz-se a moagem de uma pequena quantidade do catalisador (aproximadamente 30g) em um moinho de Carbetto de Tungstênio;
- Pesa-se 7g do catalisador moído (com erro máximo de $\pm 0,0001\text{g}$) e adiciona-se 20% do total da amostra de um aglomerante inerte, ou seja, para 7g de catalisador, adiciona-se 1,4g de aglomerante;
- Homogenizou-se a mistura de catalisador e aglomerante;
- Prensou-se a mistura em uma prensa PFAFF com uma pressão de até 40 tf/cm²;

A pastilha prensada é levada ao equipamento de Fluorescência de Raios X para realizar a leitura da concentração de todos os elementos presentes nas amostras. A partir dessas leituras, determinaram-se todas as curvas de concentração analisadas nesse trabalho.

6.2.2 PREPARAÇÃO E MONTAGEM DO REATOR ELETROKINÉTICO

A base contendo o eletrodo de aço foi posicionada junto com a câmara acrílica com o auxílio de quatro tirantes de aço em uma base de madeira para que o reator permanecesse na posição vertical.

O corpo do reator foi ajustado ao encaixe da câmara acrílica. Foi adaptada também uma tela plástica e um papel filtro a essa câmara acrílica. Com uma cola a base de silicone fez-se a vedação do corpo do reator à câmara acrílica.

Preencheu-se o reator com o catalisador de equilíbrio pela sua parte superior, ainda aberto, compactando-o à medida em iria sendo preenchido. Juntamente com o catalisador, posicionou-se cinco tubos de teflon porosos nos orifícios do corpo do reator. A massa de catalisador preenchida no reator foi de aproximadamente 1300 g. A função dos tubos é a de facilitar a retirada de alíquotas de solução para análises de concentração e pH.

Na outra extremidade do reator encaixou-se outro papel filtro, a tela plástica, a outra câmara acrílica e o eletrodo de chumbo, vedando-o com cola.

Com o auxílio dos tirantes de aço, fixou-se o reator, aguardando a secagem.

6.2.3 PREPARAÇÃO DO ELETRÓLITO SUPORTE

O eletrólito suporte utilizado foi uma solução de Ácido Sulfúrico em concentrações de 0,5 Mol/L, 1,0 Mol/L e 2,0 Mol/L, preparadas a partir de Ácido Sulfúrico P.A .

6.2.4 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Neste trabalho foi proposta a recuperação de metais pesados de Catalisadores Equilibrados. Realizou-se uma avaliação da concentração dos metais Níquel e Vanádio e do pH da solução ao longo do reator e seu comportamento com o tempo.

O trabalho foi desenvolvido utilizando a técnica potencioestática, na qual o potencial é medido conectando a fonte de potencial aos eletrodos: o pólo positivo ao eletrodo de chumbo (ânodo) e o pólo negativo ao eletrodo de aço inox 304 (cátodo).

Para o funcionamento do sistema injetou-se pela câmara anódica o eletrólito (solução de H_2SO_4) com o auxílio de uma mangueira de silicone conectada à bomba peristáltica com uma vazão aproximada de 20,0 ml/h (YEUNG *et. al.*). Essa vazão foi medida experimentalmente com o auxílio de um cronômetro e uma pequena bureta, regulando-se assim a entrada e a saída do eletrólito.

Foram realizados dois tipos de análises para a verificação da concentração de metais ao longo do reator:

- A partir das alíquotas coletadas do eletrólito que passou pelo sistema em três dos cinco pontos do reator e em diversos tempos, pelo método de

Espectroscopia de Absorção Atômica. Essa análise foi realizada somente em uma condição experimental.

- A partir do resíduo sólido no final do experimento, por meio da técnica de Fluorescência de Raios X. Essas análises foram realizadas para fazer a caracterização inicial do catalisador de equilíbrio e também foi à técnica adotada em todos os experimentos.

Além das três situações trabalhadas: Lavagem Ácida, Potencial Elétrico e Lavagem Ácida junto com Potencial Elétrico, trabalhou-se também aplicando um Potencial Elétrico juntamente com um fluxo de Água Deionizada para verificar as condições de concentração numa situação sem eletrólito suporte.

O tempo final para remediação foi estabelecido em 96h, tempo para observar um comportamento da variação da concentração e do pH no desenvolvimento do trabalho.

6.3 MATRIZ DE REALIZAÇÃO DOS EXPERIMENTOS

A realização dos experimentos foi feita variando-se a concentração do eletrólito suporte (H_2SO_4) e as condições de aplicação ou não de potencial elétrico junto com uma lavagem ácida.

Para efeito de avaliação e comparação dos resultados, foi realizado um experimento aplicando um potencial fixo de 10 V utilizando água deionizada como eletrólito, sendo esse experimento o chamado “Branco”.

Os resultados apresentados foram obtidos por meio de análises da Técnica de Espectroscopia de Fluorescência de Raios-X.

Todas essas condições são mostradas na Tabela 2.

Tabela 2: Matriz de Realização dos Experimentos

CONCENTRAÇÃO (Mol/L)	CONDIÇÃO DE TRABALHO		
	I	II	III
SOLUÇÃO I	EXPERIMENTO 1	EXPERIMENTO 4	EXPERIMENTO 7
SOLUÇÃO II	EXPERIMENTO 2	EXPERIMENTO 5	EXPERIMENTO 8
SOLUÇÃO III	EXPERIMENTO 3	EXPERIMENTO 6	EXPERIMENTO 9

Sendo:

- Condição de Trabalho I: Aplicação de Potencial Elétrico fixo de 10 V;
- Condição de Trabalho II: Aplicação de Lavagem Ácida;
- Condição de Trabalho III: Aplicação de Potencial Elétrico fixo de 10 V junto

com Lavagem Ácida.

- Solução I: Ácido Sulfúrico com concentração 0,5 Mol/L;
- Solução II: Ácido Sulfúrico com concentração 1,0 Mol/L;
- Solução III: Ácido Sulfúrico com concentração 2,0 Mol/L;

6.4 MEDIDAS DE CONCENTRAÇÃO

Para realizar a coleta da solução contaminada em todos os cinco pontos do reator foi utilizada uma seringa plástica. Ao término de cada coleta, tomou-se o cuidado de lavar a seringa com água destilada para evitar contaminação entre uma coleta e outra.

As medidas de Concentração de Níquel foram feitas nesta solução contaminada e também no resíduo sólido.

Na solução contaminada, coletada em diversos tempos, foi determinada a concentração por meio da Técnica de Espectroscopia de Absorção Atômica. No resíduo sólido, a concentração foi determinada através da técnica de Fluorescência de Raios X.

6.5 MEDIDAS DE PH

Para a medida do pH foram utilizados papéis indicadores universal, marca Merck, com divisão de 0,5 e limites de 1 a 14. Esta medida foi feita nos cinco pontos do reator e também nas câmaras anódica e catódica ao longo do tempo.

6.6 CRITÉRIOS A SEREM UTILIZADOS PARA A MONTAGEM DO REATOR

Alguns critérios devem ser utilizados para obedecer ao projeto do reator:

- O leito deve estar compactado, de modo que a porosidade do leito fique em torno de 0,4;
- O material selecionado para a célula deve ser compatível com o produto químico utilizado no experimento;
- A célula deve ser a prova de vazamento e isolada eletricamente;
- Pode ser aplicado um Potencial Elétrico constante ou uma Corrente Elétrica direta controlados;
- A distribuição de voltagem e a corrente elétrica passando através da amostra podem ser medidas em função do tempo;
- A distribuição da concentração de contaminante e do potencial pode ser determinada na amostra durante o tratamento eletrocinético;

- As medidas feitas durante o processo de remediação eletrocinética não devem interferir no processo.

Todas as medidas foram realizadas à temperatura ambiente (aproximadamente 25°C).

CAPÍTULO 7

APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DOS RESULTADOS

7 APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos para os experimentos realizados. Inicialmente são apresentados os resultados da caracterização inicial do catalisador de equilíbrio. Em seguida, os resultados das variações das concentrações de metais e também a análise da variação do pH ao longo do tempo de remediação.

7.1 CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR DE EQUILÍBRIO

Para a caracterização do catalisador equilibrado foram realizadas diversas análises físico-químicas para demonstrar a presença de metais de interesse para o trabalho. As técnicas utilizadas foram as seguintes: Espectroscopia de Fluorescência de Raios X, XPS/ESCA, Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Dispersão de Elétrons (EDS).

As análises de Fluorescência de Raios X, cujos resultados foram utilizados tanto na caracterização inicial do catalisador quanto como base para este trabalho, foram realizadas em conjunto com o Laboratório de Análises de Minerais e Rochas (LAMIR - UFPR), em um aparelho marca Philips, modelo PW 2400, cujos resultados são mostrados na Tabela 3.

As análises de XPS/ESCA (*X-Ray Photoelectron Spectroscopy / Electron Spectroscopy for Chemical Analysis*), foram realizadas em conjunto com o Laboratório de Superfícies e Interfaces (LSI - UFPR) e serviram apenas como confirmação da presença dos elementos químicos, e as análises de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

foram realizadas com o auxílio do Centro de Microscopia Eletrônica (CME - UFPR).

Tabela 3: Caracterização do Catalisador de Equilíbrio Através de FRX

Elemento	Concentração (%)	Concentração (mg/L)	Erro Absoluto (%)
SiO ₂	57,98	579800	0,2
Al ₂ O ₃	24,74	247400	0,09
La	5,98	59800	0,04
P ₂ O ₅	2,58	25800	0,02
Fe ₂ O ₃	1,55	15500	0,02
Ni	2,21	22100	0,01
V	0,78	7800	0,009
TiO ₂	0,59	5900	0,01
Ce	0,48	4800	0,006
SO ₃	0,48	4800	0,01
CaO	0,42	4200	0,01
Sc	0,29	2900	0,02
K ₂ O	0,07	700	0,004
Zr	0,05	500	0,001
Sb	0,04	400	0,001
Co	0,04	400	0,002
Zn	0,03	300	0,001
Ga	0,02	200	0,001

7.2 ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X

A Espectrometria de Fluorescência de Raios-X, também conhecida como Espectrometria de Raios-X é considerada uma das técnicas de maior potencial para análises da composição, e análises de traços (impurezas) em materiais tanto no estado sólido como no estado líquido. Tem a grande vantagem de ser uma técnica rápida, de grande precisão e sensibilidade. É uma das mais importantes para o estudo do Ciclo de Vida dos Materiais.

O princípio básico da Espectrometria de Raios-X é que todo elemento atômico emite uma radiação característica deste elemento (radiação fluorescente na região de raios-X) quando excitado por uma radiação eletromagnética de alta

energia. A detecção desta radiação característica é realizada por um sistema composto de um cristal analisador e detector de radiação.



Figura 17: Equipamento de Fluorescência de Raios-X

7.3 XPS/ESCA (X-RAY PHOTOELECTRON SPECTROSCOPY / ELECTRON SPECTROSCOPY FOR CHEMICAL ANALYSIS)

Uma das técnicas para estudar e medir a composição química da estrutura das camadas superficiais é o ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) também chamado de XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy).

O ESCA é utilizado principalmente nos seguintes campos de aplicação: corrosão, catálise, materiais, semicondutores e polímeros.

A análise de superfície de um material é realizada pelo XPS/ESCA através da análise de energia de elétrons emitidos de uma amostra atingida por raios-X monoenergéticos. Raios-X $Mg\ K\alpha$ (1253,6 eV) ou $Al\ K\alpha$ (1486,6 eV) são os comumente utilizados. Estes fótons têm uma força de penetração no sólido, limitada na ordem de 1 a 10 micrômetros. Eles interagem com os átomos na região da superfície, pelo efeito elétrico, causando a emissão de elétrons.

A energia de ligação pode ser considerada como a energia de ionização do átomo. O ESCA reproduz diretamente a estrutura em nível eletrônico, desde as camadas mais internas até a superfície atômica. Todos os elementos, desde o Lítio até o mais pesado, podem ser analisados, mesmo que os elementos sejam só uma parte de um composto químico.

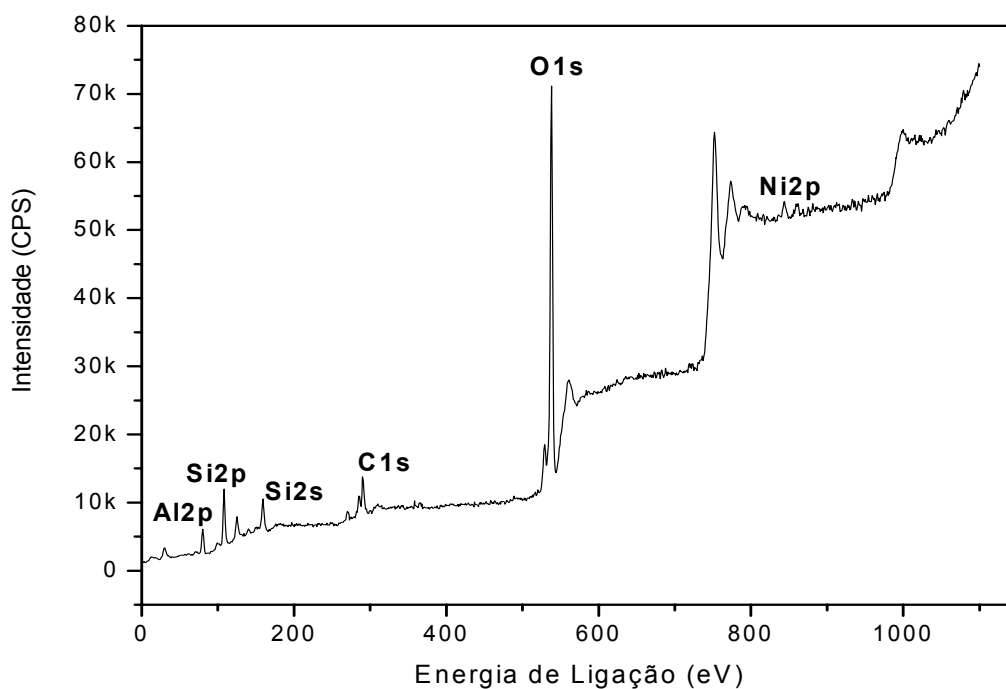


Figura 18: Gráfico XPS / ESCA para o Catalisador de Equilíbrio

A Figura 18 refere-se ao resultado da análise do Catalisador de Equilíbrio através de XPS / ESCA. Os picos mostram grandes quantidades de Oxigênio, Carbono, Silício e Alumínio, sendo estes os elementos formadores do catalisador em estudo, mostrando os elementos que realmente interessam ao estudo. Os

elementos preponderantes na composição da superfície são o carbono, o oxigênio e o silício, sendo os picos do O 1s e C 1s os que se sobressaem no espectro XPS.

7.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

No processo da Microscopia Eletrônica de Varredura um feixe fino de elétrons de alta energia incide na superfície da amostra, parte desse feixe é refletida e coletada por um detector que converte este sinal em imagem. Há uma interação entre o feixe incidente e a superfície analisada e uma das consequências é a produção de raios-X, que fornece a composição química elementar de um ponto ou região da superfície, possibilitando a identificação de praticamente qualquer elemento presente.

Muitas são as aplicações do MEV, entretanto a técnica poderá se tornar mais eficiente, quanto maior for o número de acessórios disponíveis no microscópio. Estes acessórios são responsáveis pelas diferentes aplicações na área da pesquisa, como é o caso da microanálise, em que dependendo do tipo de detector, pode-se fazer microanálises qualitativa e quantitativa com EDS e WDS.

A avaliação do aspecto morfológico do catalisador indica o grau de destruição, ou modificação na estrutura dos poros, devido ao processo aplicado. As análises de MEV apresentado na Figura 19 e no ANEXO 1 deste trabalho indicam que não houve modificação visível na morfologia do catalisador após processo de remediação com passagem de eletrólito suporte a base de H₂SO₄.

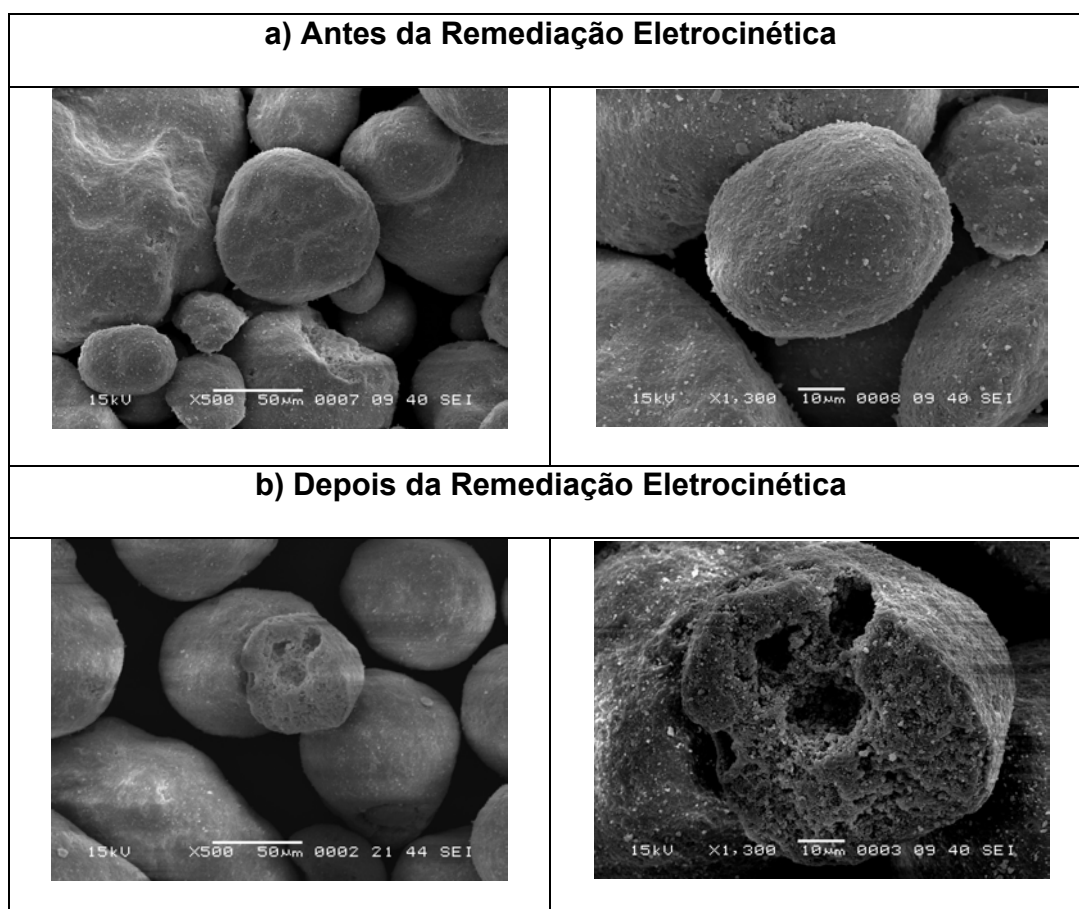


Figura 19: Microscopia Eletrônica do Catalisador de Equilíbrio: a) Antes da Remediação e b) Depois da Remediação

7.5 ESPECTROSCOPIA DE DISPERSÃO DE ELÉTRONS

Caracterizou-se também o catalisador por meio da técnica chamada EDS (Espectroscopia de Dispersão de Elétrons). Os resultados obtidos são mostrados no gráfico da Figura 20 e na Tabela 4 abaixo:

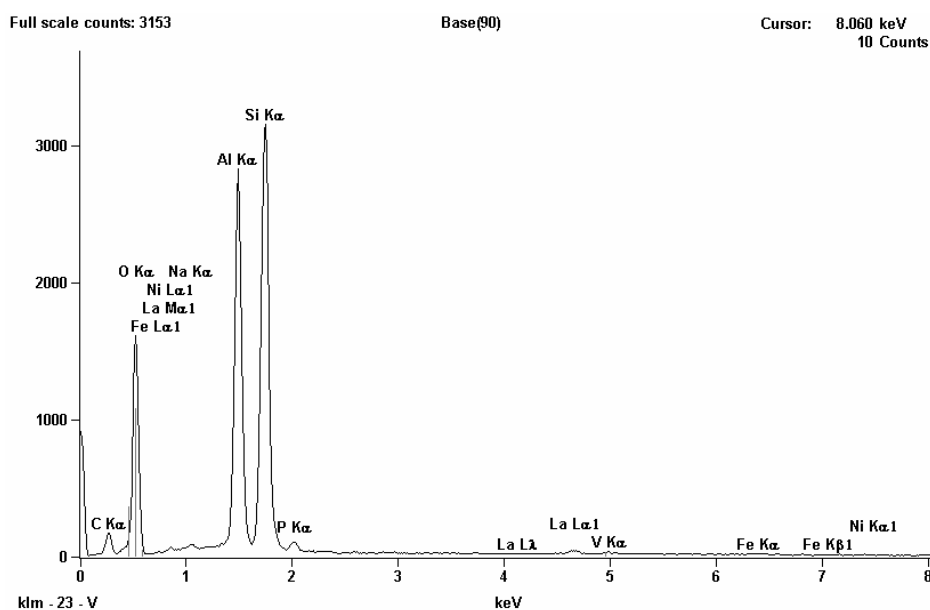


Figura 20: Gráfico da Caracterização do Catalisador Através de EDS

Tabela 4: Concentração dos Elementos Obtidos Através de EDS

Elementos	Concentração em Peso (%)	Concentração Átomos (%)	Concentração Componentes (%)	Concentração (mg/L)
C	16,46	27,31	16,46	164600
O	26,51	33,03	26,51	265100
Na	0,25	0,22	0,25	2500
Al	18,25	13,48	18,25	182500
Si	32,54	23,10	32,54	325400
P	0,31	0,20	0,31	3100
S	2,92	1,82	2,92	29200
V	0,27	0,11	0,27	2700
Fe	1,10	0,39	1,10	11000
Ni	0,73	0,25	0,73	7300
La	0,67	0,10	0,67	6700

Observa-se que há grande diferença entre a concentração de Ni e V obtidas pelas técnicas de Fluorescência de Raios X e de EDS. Muito provavelmente, isto se deve ao fato do EDS detectar apenas uma região específica do material fornecendo um resultado apenas local. Há possibilidade dos metais estarem distribuídos em regiões específicas no catalisador.

7.6 RESULTADOS DA CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR DE EQUILÍBRIO POR DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X

As análises realizadas por meio da Técnica de Fluorescência de Raios X mostraram a concentração dos principais metais, conforme Tabela 5 abaixo:

Tabela 5: Concentração de Metais do Catalisador de Equilíbrio

Elemento	Níquel	Vanádio
Concentração (%)	2,21	0,78
Concentração (mg/L)	22100	7800

Traços de outros metais foram encontrados, porém valores irrelevantes para o propósito deste trabalho.

De acordo com a Resolução Nº 357 do CONAMA, de 17 de março de 2005, Capítulo 4, Artigo 34, o nível máximo de Níquel admitido para lançamentos em corpos d'água é de 2,0 mg/L, e para padrões de qualidade de água para o elemento Vanádio é de 0,1 mg/L, valores muito abaixo dos encontrados no material analisado.

O Catalisador de Equilíbrio, mesmo sendo um resíduo sólido, foi comparado a lançamentos em corpos receptores hídricos, pois a finalidade deste trabalho é o reaproveitamento do Catalisador de Equilíbrio em processos de tratamento de efluentes industriais. Os valores obtidos neste trabalho revelam que existe a possibilidade desses reaproveitamento.

7.7 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA

As análises de Espectroscopia de Absorção Atômica foram realizadas a partir das alíquotas coletadas ao longo do reator como já apresentado na capítulo anterior. Foram retiradas alíquotas nos pontos 1, 3 e 5 nos tempos de 2h, 4h, 48h,

72h e 96h. As análises foram realizadas pelo Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento (LACTEC) e são mostradas na Figura 21. A condição de operação do reator foi a de Potencial Fixo de 10 V e lavagem ácida (H_2SO_4 1,0 mol/L).

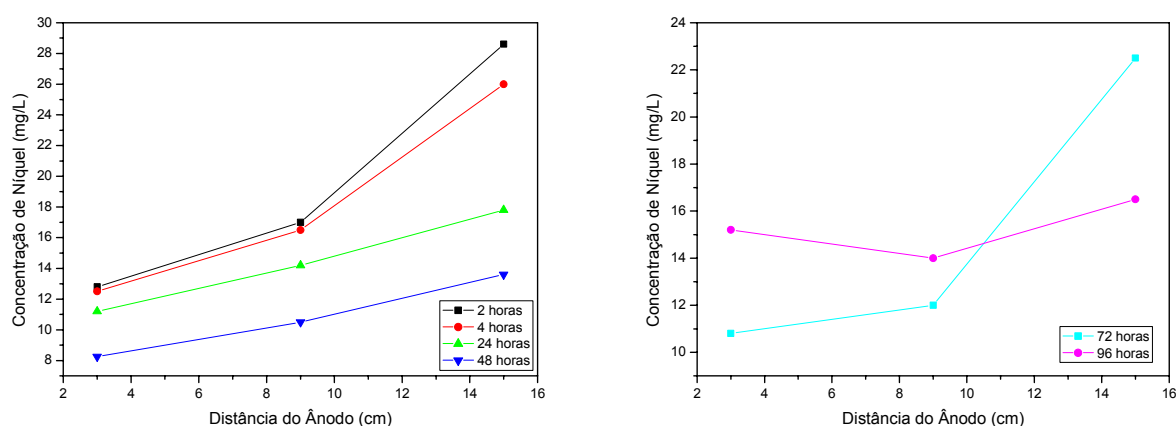


Figura 21: Concentração de Níquel (mg/L) em função da distância do reator (cm) tendo como parâmetro o tempo (obtidos pela Análise de EAA).

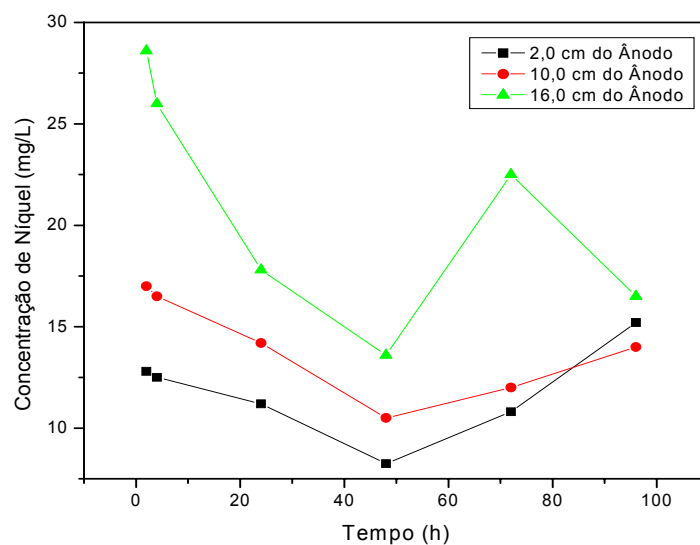


Figura 22: Concentração de Níquel (mg/L) em função do tempo (h) obtidos pela Análise de EAA.

Para todos os tempos analisados, verifica-se na Figura 21 que há um aumento da concentração de metais quando se aumenta a distância do reator. Essa concentração é maior no início do experimento porque a influência da lavagem é menor, isto é, com o decorrer do tempo a solução torna-se menos concentrada, pois a solução vai se acumulando na câmara catódica e a bomba peristáltica vai retirando a solução para um recipiente externo.

Como mostra a Figura 22, a concentração cai gradativamente até 48 horas de experimento. Após esse tempo, com o aumento do pH na solução no decorrer do tempo, ocorre processo de precipitação de íons metálicos dificultando a retirada dos mesmos pelo processo de bombeamento. Desta forma, a concentração dos íons metálicos na câmara catódica volta a aumentar até o final do experimento.

Por razões econômicas, restringiu-se a apenas uma análise com a técnica de Espectroscopia de Absorção Atômica (EAA), mesmo assim, foi suficiente para obter resultados importantes. Todas as outras análises realizadas foram feitas através da Técnica de Fluorescência de Raios X.

7.8 LAVAGEM COM ÁGUA DEIONIZADA (“BRANCO”)

Realizou-se o experimento para um Potencial Elétrico fixo de 10 V juntamente com Lavagem com Água Deionizada para verificar o comportamento da concentração de metais sem a influência do eletrólito e verificar também o comportamento do pH na solução.

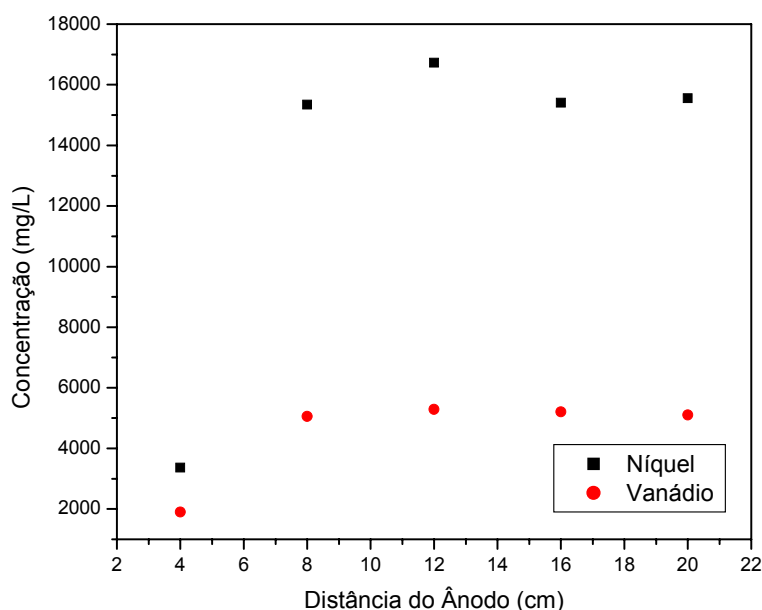


Figura 23: Concentração de Metais em Função da Distância do Ânodo para o “Branco” para um Tempo de Experimento de 96 h Analisados por FRX

De acordo com o gráfico da Figura 23, observa-se que no início do experimento, a concentração de metais é menor, isto se deve ao fato de que o pH da solução é mais alto ($\text{pH} = 7,0$), como visto na Figura 24. Com o passar do tempo e quanto mais distante do ânodo, há uma redução do pH e, conseqüentemente, uma maior precipitação das espécies Ni e V (POURBAIX, 1996), estabilizando a concentração em torno de 5000 mg/L para o Vanádio e em torno de 16000 mg/L para o Níquel.

De acordo com o gráfico da Figura 24, percebe-se que no início do experimento prevalece o fenômeno da eletroosmose, pois em ambientes neutros (no experimento, $\text{pH} = 7$), ou levemente alcalinos pode existir uma interferência da

eletroosmose. Com o passar do tempo, o fenômeno da eletroosmose diminui até que as reações químicas no cátodo aumentam o pH.

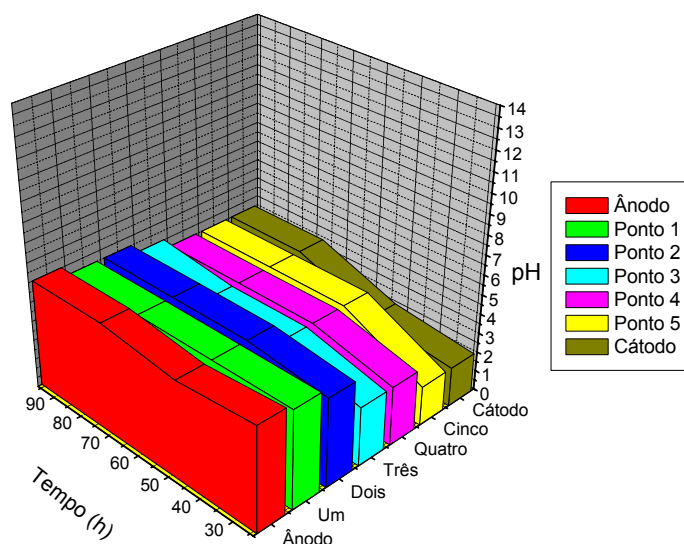


Figura 24: pH em função do Tempo (h) para Potencial Elétrico e Resíduo Saturado com Água Deionizada

7.9 APLICAÇÃO DE LAVAGEM ÁCIDA

Foram realizados ensaios em três condições de operação diferentes, com relação ao eletrólito suporte, conforme apresentado na Tabela 2. No Experimento 1, Figura 25, referente à Lavagem Ácida na concentração de 0,5 mol/L de eletrólito, observa-se que não há uma variação considerável na concentração de Vanádio em toda a extensão do reator, apresentando valores próximos a 5000 mg/L. Isto representa, em relação ao valor inicial encontrado, uma redução de aproximadamente 36%. Em relação ao Níquel, existe uma pequena variação da concentração, porém, se levar em consideração um valor médio, a concentração

se encontra em torno de 14000 mg/L. Isto representa uma redução aproximada de 36,6% em relação ao valor encontrado inicialmente.

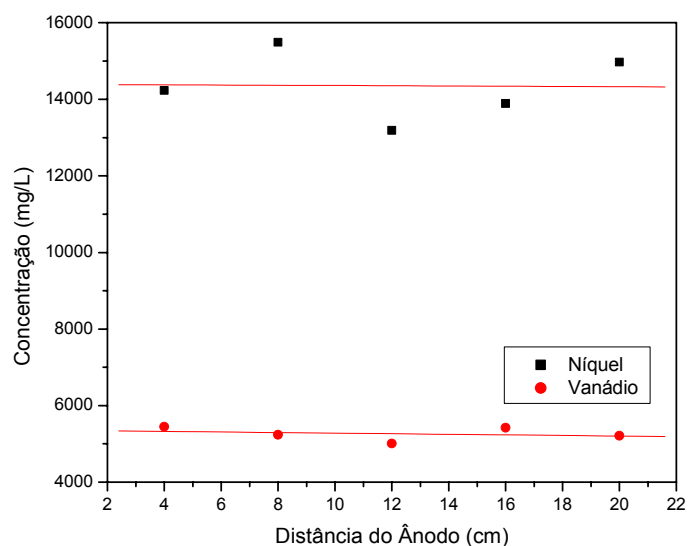


Figura 25: EXPERIMENTO 1 - Concentração de Metais em função da Distância para $C_{H_2SO_4} = 0,5$ Mol/L na Condição de Lavagem Ácida para um Tempo de Experimento de 96 h Analisados por FRX

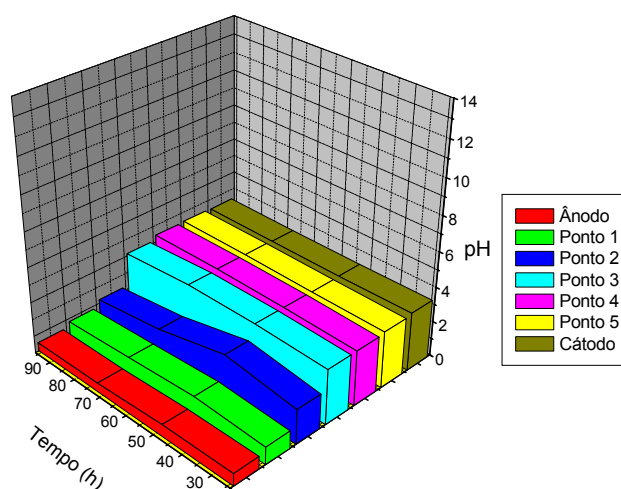


Figura 26: EXPERIMENTO 1 - pH em função do Tempo (h) para $C_{H_2SO_4} = 0,5$ Mol/L para Lavagem Ácida

No Experimento 4, Figura 27, onde a concentração de eletrólito é igual a 1,0 mol/L, houve uma pequena variação da concentração de metais encontrada em relação ao Experimento Lavagem Ácida a 0,5 mol/L. Para o Vanádio, a concentração permanece constante, em torno de 4500 mg/L, representando uma retirada de aproximadamente 42 % em relação ao valor inicial. Para o Níquel, existe um aumento da concentração em função da distância do ânodo, porém, tomando-se a média desses valores, a retirada de metais é de aproximadamente 58,8%.

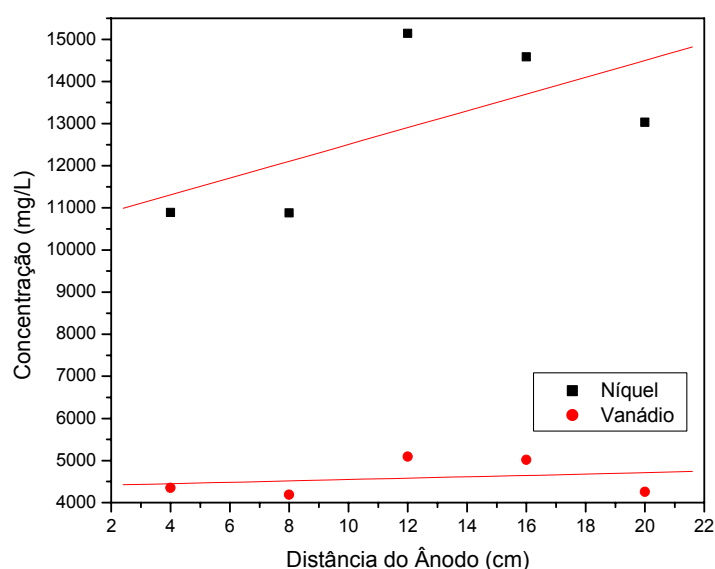


Figura 27: EXPERIMENTO 4 - Concentração de Metais (mg/L) em função da Distância (cm) para $C_{H_2SO_4} = 1,0$ Mol/L na Condição de Lavagem Ácida para um Tempo de Experimento de 96 h Analisados por FRX

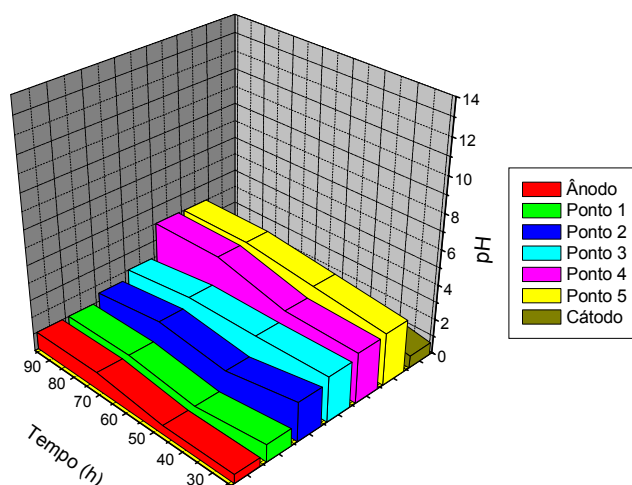


Figura 28: EXPERIMENTO 4 - pH em função do Tempo (h) para $C_{H_2SO_4} = 1,0$ Mol/L para Lavagem Ácida

No Experimento 7, Figura 29, houve um pequeno aumento na concentração do Vanádio próximo à região catódica. Com relação ao metal Níquel, durante toda a extensão do reator, a sua concentração permaneceu constante. Porém, deve-se levar em consideração que a extração dos metais é consideravelmente maior. Tomando-se valores médios, para o Vanádio a extração fica em torno de 82 % em relação ao valor inicial e para o Níquel a extração ficou em torno de 88 % em relação à concentração inicial.

Esses valores são um indício de que quanto maior a concentração de eletrólito, maior será a extração de metais.

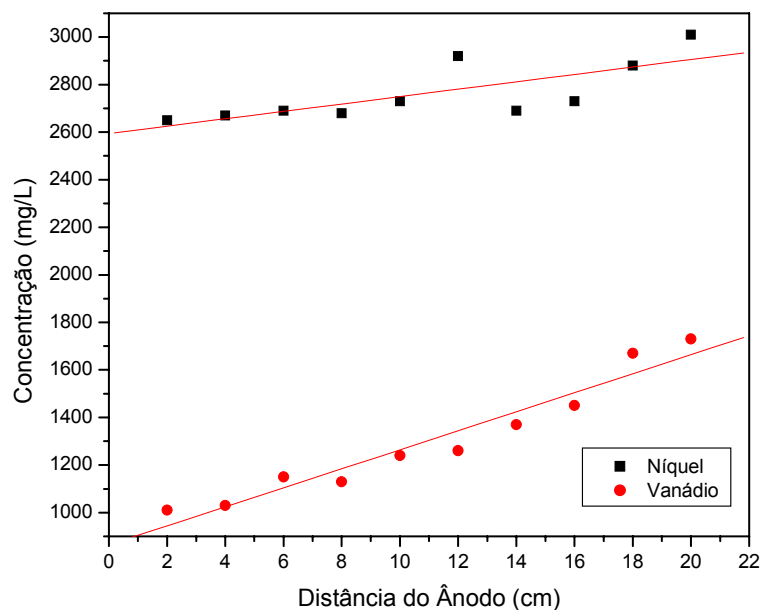


Figura 29: EXPERIMENTO 7 - Concentração de Metais (mg/L) em função da Distância (cm) para $C_{H_2SO_4} = 2,0$ Mol/L na Condição de Lavagem Ácida para um Tempo de Experimento de 96 h Analisados por FRX

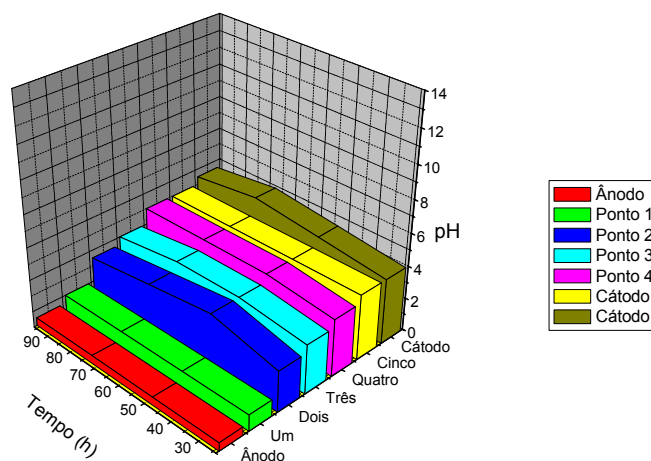


Figura 30: EXPERIMENTO 7 - pH em função do Tempo (h) para $C_{H_2SO_4} = 2,0$ Mol/L para Lavagem Ácida

A evolução do pH nas três condições apresentadas mostram que por não sofrer influência do potencial elétrico, o pH não teve um grande aumento, ficando em torno de 4,0 a 4,5 na região catódica.

No Experimento 1, Figura 26, e Experimento 7, Figura 30, a alimentação foi feita somente no ânodo, por isso o pH da solução na câmara catódica, após percorrer todo o reator, tanto no início como no final do experimento permanecem os mesmos. Já no Experimento 4, Figura 28, a alimentação foi feita simultaneamente no ânodo e no cátodo, por isso o pH na câmara anódica e da câmara catódica são baixos no início, aumentando gradativamente.

Todos os valores de concentrações encontrados pela análises de Fluorescência de Raios X estão discriminados em tabelas mostradas no ANEXO 2 deste trabalho.

7.10 APLICAÇÃO DE POTENCIAL ELÉTRICO

Foram realizados ensaios em três condições de operação diferentes com relação ao eletrólito suporte. Conforme apresentado na Tabela 2, aplicou-se apenas Potencial Elétrico Fixo de 10 V ao sistema. O catalisador de equilíbrio foi mantido saturado dentro do reator, variando-se apenas a concentração do eletrólito suporte.

As Figuras 32, 34 e 36, Experimentos 2, 5 e 8, mostram a evolução do pH com o tempo (h). Para os três experimentos verifica-se que o pH aumenta até um máximo de 4 até o ponto cinco do reator, porém, o pH na câmara catódica aumenta significativamente até 14. Esse aumento provavelmente é devido à pela influência do fenômeno da eletrólise da solução, ou seja, próximo à câmara

anódica há uma maior formação de íons hidrogênio e próximo à câmara catódica existe uma grande formação de íons hidroxila.

Os resultados do Experimento 2, mostra que o pH na câmara catódica tem valor baixo porque no início do experimento o reator foi alimentado simultaneamente através das câmaras anódica e catódica, então o pH inicial é mais baixo, porém, com o passar do tempo o pH foi aumentando, chegando até 14 na câmara catódica.

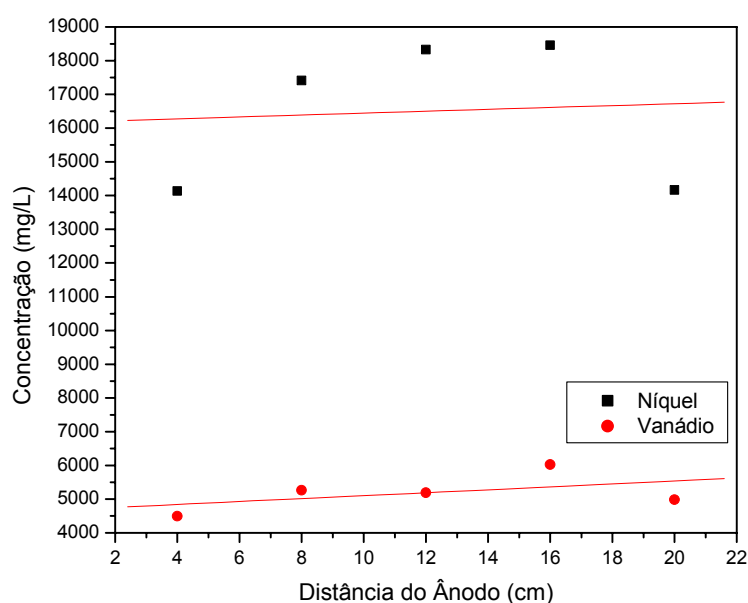


Figura 31: EXPERIMENTO 2 - Concentração de Metais (mg/L) em função da Distância (cm) para $C_{H_2SO_4} = 0,5 \text{ Mol/L}$ na Condição de Potencial Elétrico para um Tempo de Experimento de 96 h Analisados por FRX

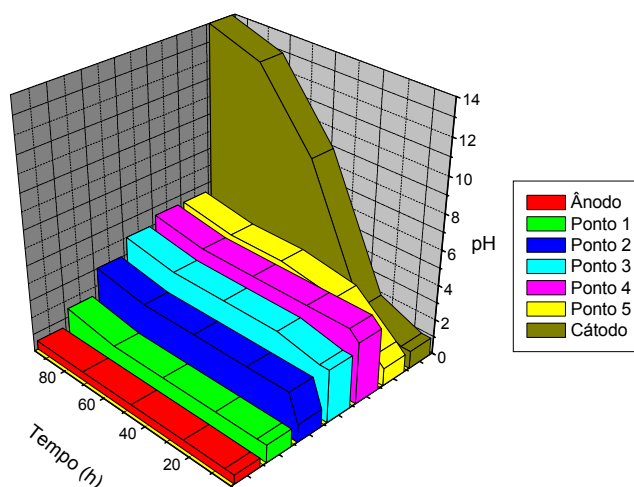


Figura 32: EXPERIMENTO 2 - pH em função do Tempo (h) para $C_{H_2SO_4} = 0,5$ Mol/L para Potencial Elétrico

O resultado do Experimento 5, Figura 5 mostra o mesmo fenômeno que ocorreu no Experimento 2, o pH na câmara catódica tem valor baixo porque no início do experimento o reator foi alimentado simultaneamente através das câmaras anódica e catódica, então o pH inicial é mais baixo, porém, com o passar do tempo o pH foi aumentando, chegando até 14 na câmara catódica.

Percebeu-se que nos Experimentos 2 e 5, realizadas com concentrações de 0,5 mol/L e 1,0 mol/L de H_2SO_4 , a concentração de Níquel aumentou do ânodo para o cátodo até um determinado ponto e depois começou a diminuir; isto ocorreu pelo fato do pH aumentar com tempo, uma vez que o aumento do pH auxilia na precipitação de metais.

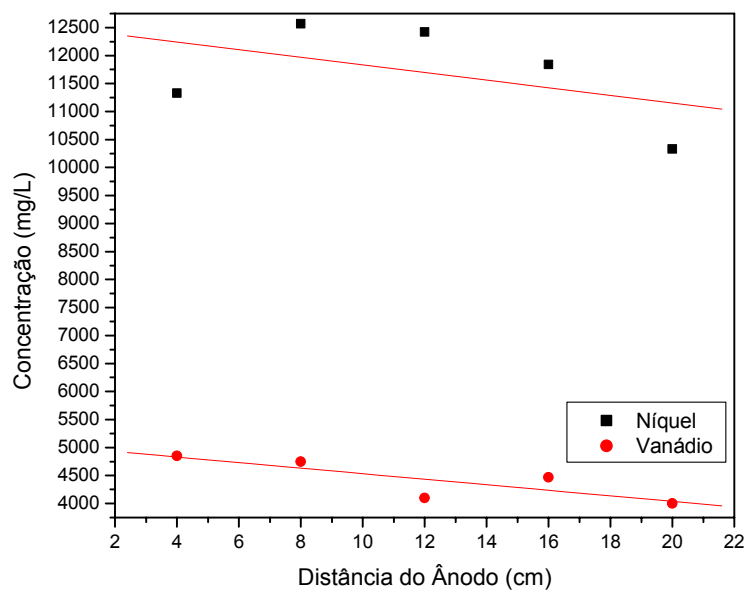


Figura 33: EXPERIMENTO 5 - Concentração de Metais (mg/L) em função da Distância (h) para $C_{H_2SO_4} = 1,0$ Mol/L na Condição de Potencial Elétrico para um Tempo de Experimento de 96 h Analisados por FRX

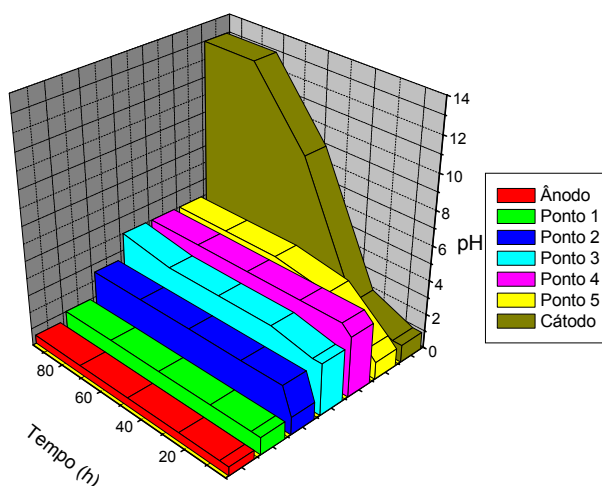


Figura 34: EXPERIMENTO 5 - pH em função do Tempo (h) para $C_{H_2SO_4} = 1,0$ Mol/L para Potencial Elétrico

Os resultados do Experimento 8, Figura 35, indica que na concentração 2,0 mol/L, percebeu-se uma elevação da concentração tanto do Níquel quanto do Vanádio, porém em uma quantidade muito abaixo do que os anteriores, característica esta evidenciada em todos as três condições experimentais.

Os resultados do Experimento 8, mostrados pela Figura 36 mostram que no início do experimento o pH é maior, pois a alimentação do reator é feita apenas pela câmara anódica, o qual ao passar pelo reator, precipita os metais, elevando o pH na câmara catódica.

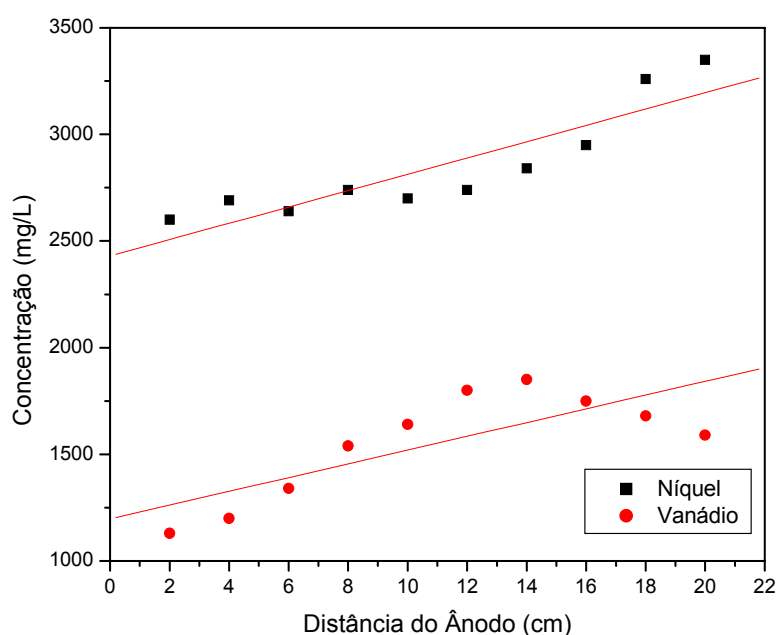


Figura 35: EXPERIMENTO 8 - Concentração de Metais (mg/L) em função do Distância (cm) para $C_{H_2SO_4} = 2,0$ Mol/L na Condição de Potencial Elétrico para um Tempo de Experimento de 96 h Analisados por FRX

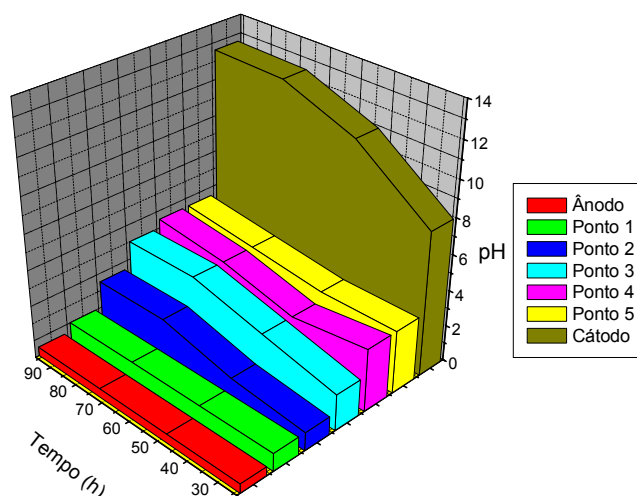


Figura 36: EXPERIMENTO 8 - pH em função do Tempo (h) para $C_{H_2SO_4} = 2,0$ Mol/L para Potencial Elétrico

7.11 APLICAÇÃO DE LAVAGEM ÁCIDA E POTENCIAL ELÉTRICO

Foram realizados ensaios em três condições de operação diferentes com relação ao eletrólito suporte, conforme apresentado na Tabela 2. Foi aplicado um potencial elétrico fixo de 10 V junto com uma lavagem ácida, variando-se a concentração do eletrólito suporte.

Utilizando como parâmetro as concentrações iniciais de Níquel e Vanádio, caracterizados por meio da técnica de Fluorescência de Raios X, verificou-se que para o Experimento 3, Figura 37, não houve uma redução significativa da concentração de metais, ficando esta redução em torno de 25,4% para o Níquel e de 36% para o Vanádio.

A partir da concentração de eletrólito suporte igual ou superior a 1,0 mol/L, Experimento 6, observou-se que houve uma acentuada redução na concentração

dos metais em solução. Esta redução foi de aproximadamente 89%, para o Níquel e para o Vanádio.

No Experimento 9, o Vanádio comportou-se diferentemente do Níquel; houve uma evolução da concentração de Vanádio em direção ao cátodo, porém tanto o Níquel quanto o Vanádio apareceram em concentração menor do que quando aplicado uma concentração de eletrólito (H_2SO_4) menor. Estes resultados confirmam que quanto maior a concentração do eletrólito suporte, maior será a retirada de metais do catalisador.

O comportamento do pH foi diferente daquele mostrado nos experimentos anteriores. Percebe-se que o pH não ultrapassou o valor 7, ou seja, existe uma influência grande do movimento iônico através do reator, o qual não deixa que o fenômeno da eletrólise seja maior que o da eletromigração.

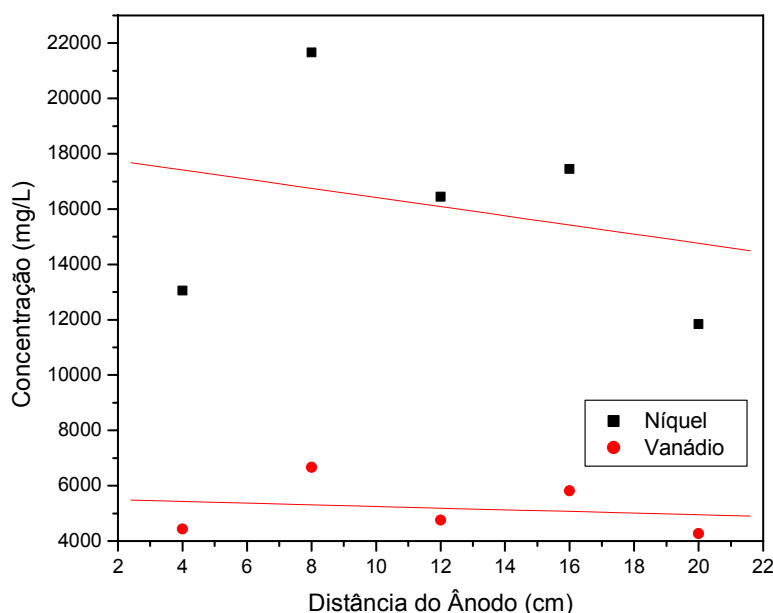


Figura 37: EXPERIMENTO 3 - Concentração de Metais (mg/L) em função da Distância (cm) para $C_{H_2SO_4} = 0,5$ Mol/L na Condição de Potencial Elétrico + Lavagem Ácida para um Tempo de Experimento de 96 h Analisados por FRX

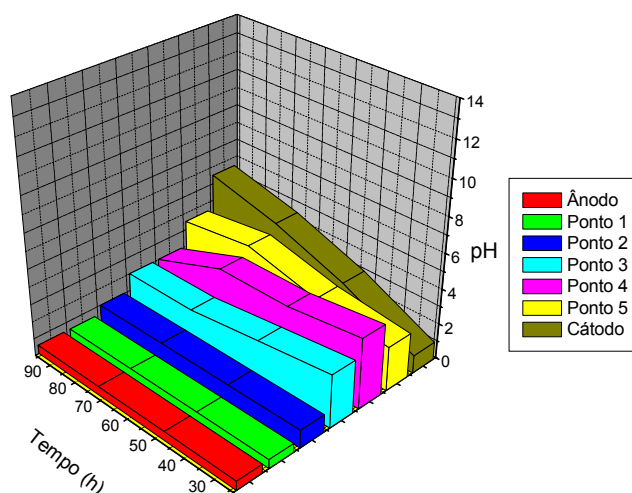


Figura 38: EXPERIMENTO 3 - pH em função do Tempo (h) para $C_{H_2SO_4} = 0,5$ Mol/L para Potencial Elétrico + Lavagem Ácida

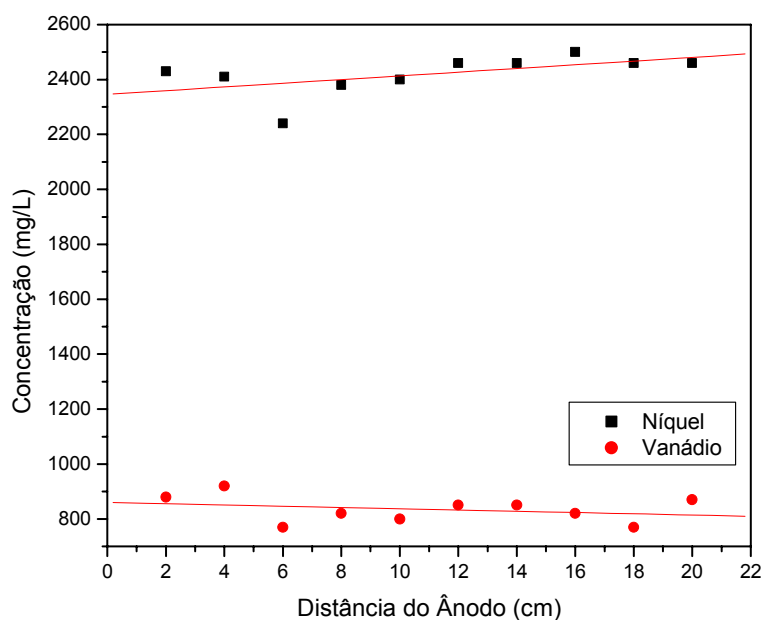


Figura 39: EXPERIMENTO 6 - Concentração de Metais (mg/L) em função da Distância (cm) para $C_{H_2SO_4} = 1,0$ Mol/L na Condição de Potencial Elétrico + Lavagem Ácida para um Tempo de Experimento de 96 h Analisados por FRX

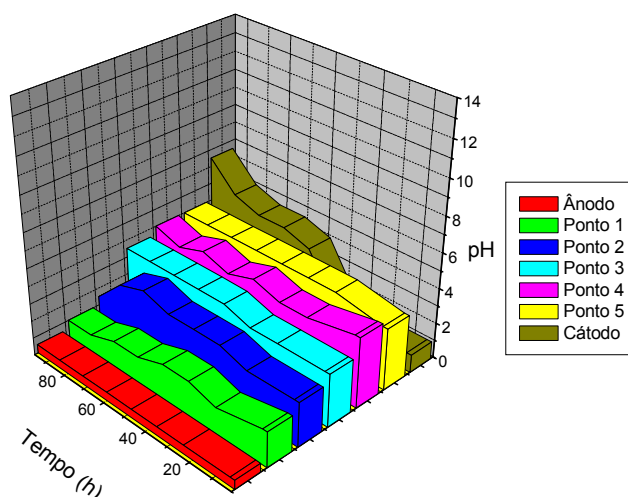


Figura 40: EXPERIMENTO 6 - pH em função do Tempo (h) para $C_{H_2SO_4} = 1,0$ Mol/L para Potencial Elétrico + Lavagem Ácida

No Experimento 9, Figura 41, esta redução também foi bastante significativa, ficando em torno de 88% para o Níquel e de 74% para o Vanádio. Nos três casos apresentados, deve-se considerar que existe uma retirada de material do reator, pois a solução que entra no reator na câmara anódica, percorre pelo reator e sai pela câmara catódica arrastando metais.

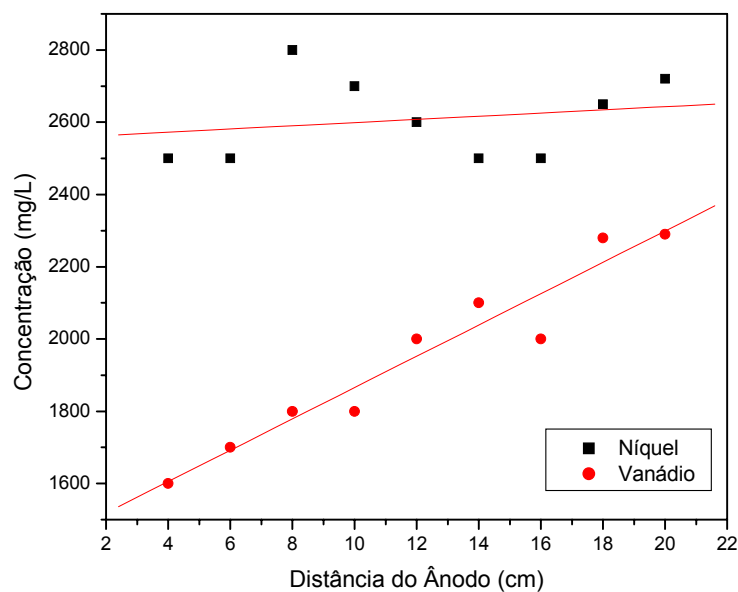


Figura 41: EXPERIMENTO 9 - Concentração de Metais (mg/L) em função da Distância (cm) para $C_{H_2SO_4} = 2,0$ Mol/L na Condição de Potencial Elétrico + Lavagem Ácida para um Tempo Experimento de 96 h Analisados por FRX

A Tabela 6 mostra a porcentagem de metais extraídos por dessorção do resíduo analisado. Esse cálculo de porcentagem foi feito utilizando-se a média aritmética das concentrações obtidas em cada gráfico e os valores das concentrações da caracterização inicial do catalisador. Com esses dados foi feita uma regra de três simples e encontrados os valores mostrados.

Tabela 6: Porcentagem de Metais Dessorvidos

	NÍQUEL		
Condição Experimental	C_{H2SO4}=0,5 mol/L	C_{H2SO4}=1,0 mol/L	C_{H2SO4}=2,0 mol/L
Lavagem Ácida	36,6%	58,8%	88%
Potencial Elétrico	25,3%	45,7%	87,6%
Potencial Elétrico + Lavagem Ácida	25,4%	89,1%	88,2%
	VANÁDIO		
Lavagem Ácida	36%	42%	82%
Potencial Elétrico	29,5%	42,3%	80,8%
Potencial Elétrico + Lavagem Ácida	35,9%	89,1%	74,4%

Analisando todos os experimentos realizados, pode-se dizer que as melhores condições experimentais foram: Potencial Elétrico junto com Lavagem Ácida com $C_{H_2SO_4} = 1,0 \text{ mol/L}$ e Lavagem Ácida com $C_{H_2SO_4} = 2,0 \text{ mol/L}$ com rendimento bastante expressivo.

Esses resultados dão um indício de que se ao aumentar a concentração do eletrólito suporte, aumenta-se a porcentagem de metais extraídos do resíduo, porém, levando-se em consideração o fator econômico, a condição do Experimento 6 é a que melhor representa este trabalho, com rendimento de aproximadamente 89%.

CAPÍTULO 8

CONCLUSÕES

8 CONCLUSÕES

A análise e discussão dos resultados obtidos neste trabalho permitiram as seguintes conclusões:

- O aumento da alcalinidade na região próxima ao cátodo favorece a precipitação dos íons metálicos;
- O aumento da acidez no ânodo causa uma frente de acidez que migra em direção ao cátodo. Este mecanismo favorece reações paralelas de dessorção dos metais contaminantes, liberando os íons metálicos a serem removidos por migração.
- O processo de remediação eletrocinética aplicado neste trabalho não interfere na morfologia da estrutura zeólita do catalisador.
- O desenvolvimento do trabalho proporcionou a implementação do teste de bancada e flexibilidade para executar experimentos de remediação eletrocinética em materiais diferentes, como catalisadores, e não apenas de solos contaminados.

CAPÍTULO 9

SUGESTÕES

9 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como sugestões para trabalhos futuros propõe-se o seguinte:

- Investigar novos materiais para uso como eletrodos, além do chumbo a aço inox;
- Utilizar outros tipos de eletrólitos suportes a fim de se avaliar o comportamento do material em relação a esses novos eletrólitos;
- Estudar o comportamento para variações de Potencial Elétrico e em outras concentrações de eletrólito suporte;
- Estudar o comportamento para o experimento com Lavagem Ácida seguido do experimento de Campo Elétrico de 10 V com Lavagem Ácida por 20 horas;
- Aplicar uma Metodologia e Planejamento Estatístico, para se chegar na condição otimizada;
- Fazer um Estudo dos Parâmetros Cinéticos envolvido no processo;
- Estudar o comportamento do catalisador regenerado, a fim de se verificar a sua eficiência em relação às condições apresentadas.

CAPÍTULO 10

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

10 REFERÊNCIAS

- ABADIE E., **"Craqueamento Catalítico"**, Apostila Petrobras, 2ª Versão, 1997.
- ABREU, SYLVIO FRÓES. **Recursos Minerais do Brasil**. MIC-INT. Rio de Janeiro. Vol.II, 1962.
- ACAR Y. B., ALSHAWABKEH, A. N., e PARKER, R. A. in EPA - Office Research and Development. 1997. **"Theoretical and Experimental Modeling of Multi-Species Transport in Soils Under Electric Fields."** EPA/600/R-97/054.
- AFONSO, J. C. DSc, **Processamento de Catalisadores Industriais**, Departamento de Química Analítica – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro.
- AFONSO, J. C. DSc, **Recuperação De Elementos De Zeólitas Desativadas**, Departamento de Química Analítica – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro.
- ALSHAWABKEH, A. N., YEUNG, A. T., and BRICKA, M. R. **"Practical Aspects In-Situ Electrokinetic Extraction"**. Journal of Environmental Engineering, Vol. 125, No. 1, January 1999, pp 27-35.
- AGUIAR M.R.M.P, NOVAES A.C., **Remoção de Metais Pesados de Efluentes Industriais por Aluminosilicatos**. QUIM. NOVA, Vol 25, Nº 6B, 1145-1154, 2002.
- ALSHAWABKEH N.A, YEUNG AT, BRICKA MR. **Practical Aspects of In Situ Electrokinetic Extraction**. JOURNAL OF ENVIRONMENTAL ENGINEERING-ASCE 1999, Vol 125, Iss 1, pp 27-35.
- ACAR YB, RABBI MF, OZSU EE. **Electrokinetic Injection of Ammonium and Sulfate Ions Into Sand and Kaolinite Beds**. J. GEOTECH GEOENVIRON 123: (3) 239-249 MAR 1997.
- ACAR YB, OZSU EE, ALSHAWABKEH AN, et al. **Enhance Soil Bioremediation with Electric Fields**. CHEMTECH 26: (4) 40-44 APR 1996
- ACAR YB, ALSHAWABKEH AN. **Electrokinetic Remediation. 1. Pilot-Scale Tests With Lead-Spiked Kaolinite**. J GEOTECH-ASCE 122: (3) 173-185 MAR 1996.
- ACAR YB, ALSHAWABKEH AN. **Electrokinetic Remediation. 2. Theoretical model**. J GEOTECH-ASCE 122: (3) 186-196 MAR 1996.
- ACAR YB, GALE RJ, ALSHAWABKEH AN, et al. **Electrokinetic Remediation-Basics and Technology Status**. J HAZARD MATER 40: (2) 117-137 FEB 1995.
- ACAR YB, HAMED JT, ALSHAWABKEH AN, et al. **Removal of Cadmium (II) from Saturated Kaolinite by the Application of Electrical-Current**. GEOTECHNIQUE 44: (2) 239-254 JUN 1994.

ALSHAWABKEH AN, ACAR YB. **Electrokinetic Remediation-Pilot-Scale Test-Results**. ABSTR PAP AM CHEM S 207: 114-ENVR part 1 MAR 13 1994.

ACAR YB, PUPPALA S, MARKS RE, et al. **An Assessment of Selected Enhancement Techniques in Electrokinetic Remediation of Inorganic Species**. ABSTR PAP AM CHEM S 207: 116-ENVR Part 1 MAR 13 1994.

ACAR YB, ALSHAWABKEH AN. **Principles of Electrokinetic Remediation**. ENVIRON SCI TECHNOL 27: (13) 2638-& DEC 1993.

ACAR YB. **Electrokinetic Cleanups**. CIVIL ENG 62: (10) 58-60 OCT 1992.

ALSHAWABKEH AN, ACAR YB. **Removal of Contaminants from Soils by Electrokinetics-a Theoretical Treatise**. J ENVIRON SCI HEAL A: (7) 1835-1861 1992.

ACAR YB, GALE RJ, PUTNAM GA, et al. **Electrochemical Processing of Soils-Theory of pH Gradient Development by Diffusion, Migration, and Linear Convection**. J ENVIRON SCI HEAL A 25: (6) 687-714 1990.

ACAR YB, HAIDER L. **Transport of Low-Concentration Contaminants in Saturated Earthen Barriers**. J GEOTECH ENG-ASCE 116: (7) 1031-1052 JUL 1990.

BARD, A. J.; FAULKNER, L. R.. **Electrochemical Methods – Fundamentals and Applications**, John Wiley & Sons, N.Y., 1980.

BERRYMAN, J. G., “**Electrokinetic Effects and Fluid Permeability**” *Physica B* 338 (2003), 270 – 273.

BENVINDO DA LUZ, ADÃO, **Zeólitas: Propriedades e Usos Industriais**. Série Tecnologia Mineral, CETEM – Centro de Tecnologia Mineral. Rio de Janeiro – RJ, 1995.

COELHO, H. M. G., SIMÕES, G. F., LANGE L. C., FERREIRA C. F. A., “**Transporte de Contaminantes em Meios Porosos Saturados**”, Rio de Janeiro, 1987. Dissertação de Mestrado, Departamento de Engenharia Civil, PUC- RIO.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (CONAMA). **Resolução Nº 20**, 18 de junho de 1986.

GUINTAR, L. B.; CASTRO, F. R., **A Influência Da Incorporação De Vanádio Nas Propriedades Do Catalisador De Craqueamento**, Instituto de Química, São Paulo, SP.

JAU, K.N. et.al **Electrochemical Removal of Nickel Ions From Wastewater**. *Chemical Engineering Journal*, v.79, p 187 – 195, 2000.

JURATE VIRKUTYTE, MIKA SILLANPAA, PETRI LATOSTENMAA, **Electrokinetic Soil Remediation - Critical Overview**. *The Science of the Total Environment* 289 2002 97 - 121.

KRISHNA, R. R., SUPRAJA C., **Electrokinetic Remediation of Heavy Metal-Contaminated Soils Under Reducing Environments**, *Waste Management* 19 1999, 269 – 282.

L. J. LOZANO, D. JUAN, **Leaching of Vanadium from Spent Sulphuric Acid Catalysts**, Minerals Engineering, Vol 14, Nº 5, pp 543 – 546, 2001.

LUNA J, FERNANDO, SCHUCHARD ULF, **Modificação de Zeólitas para Uso em Catálise** QUIM.NOVA, Vol 24 No 6, 885-892, 2001.

LUZ, ADÃO BENVINDO DA, **Zeólitas, Propriedades e Usos Industriais**, CETEM/CNPq, 1995.

NICKEL PRODUCERS ENVIRONMENTAL RESEARCH ASSOCIATION. **“Effects of High Level Exposure to Nickel Compounds”**, 1998. Disponível em www.nipera.org/effects.htm

NETO, B.B., SCARMINO, I. S., BRUNS, R. E. **Planejamento e Otimização de Experimentos**. 2ª ed., Campinas; Editora da UNICAMP, 1996.

N.M. Al-Mansi*, N.M. Abdel Monem, **Recovery Of Nickel Oxide From Spent Catalyst**, Waste Management 22 (2002) 85–90.

OYANADER-RIVERA, MARIO A., **“Physicochemical And Hydrodynamics Aspects Of Electrokinetics In Soil Remediation - A Study Based On Fundamental Principles And Modeling Approaches”**, Tese PhD, Florida State University, 2004-03-05, em <http://etd.lib.fsu.edu>.

PAMUKCU S, WEEKS A, WITTLE JK. **Electrochemical Extraction and Stabilization of Selected Inorganic Species in Porous Media**. J HAZARD MATER 55: (1-3) 305-318 AUG 1997

PAMUKCU S, WITTLE JK. **Electrokinetic Removal of Selected Heavy-Metals from Soil**. Environ prog 11: (3) 241-250 AUG 1992.

PAMUKCU S., **Electro-Chemical Technologies for In-Situ Restoration of Contaminated Subsurface Soils**, Department of Civil & Environmental Engineering, Lehigh University, Bethlehem, USA.

PEDRAZZOLI C. D., **Remediação Eletrocinética de Chumbo em Resíduos Industriais**. Curitiba, 2004. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciências dos Materiais) – Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná.

PUPPALA SK, ALSHAWABKEH NA, ACAR YB, et al. **Enhanced Electrokinetic Remediation of High Sorption Capacity Soil**. J HAZARD MATER 55: (1-3) 203-220 AUG 1997.

PUPPALA AJ, ACAR YB, SENNESET K. **Cone Penetration in Cemented Sands-Bearing Capacity Interpretation**. J GEOTECH ENG-ASCE 119: (12) 1990-2002 DEC 1993.

R.R. MOSKALYK, A.M. ALFANTAZI, **“Processing of Vanadium: a Review”**. Minerals Engineering 16 (2003), 793–805.

SILVA, CRISTINA S., **Balanço Mineral Brasileiro**, Rio de Janeiro, 2001.

S. KHORFAN, A.WAHOUD AND Y. REDA, **Recovery of Vanadium Pentoxide from Spent Catalyst Used in the Manufacture of Sulphuric Acid.**, Periodica Polytechnica Ser. Chem. Eng. Vol. 45, No. 2, Pp. 131–137 (2001).

SISSOM, L. E., PITTS, D.R., Fenômenos de Transporte, Ed. Guanabara, Rio de Janeiro, RJ, 1988.

THOMAS F. PETTIA, DOUGLAS TOMCZAK, CARMO J. PEREIRA, WU-CHENG CHENG, **Investigation Of Nickel Species On Commercial FCC Equilibrium Catalysts-Implications On Catalyst Performance And Laboratory Evaluation**, Applied Catalysis A: General 169 (1998) 95 – 109.

UGAZ A, PUPPALA S, GALE RJ, et al. Electrokinetic Soil Processing-Complicating Features of Electrokinetic Remediation of Soils and Slurries-Saturation Effects and the Role of the Cathode Electrolysis. CHEM ENG COMMUN 129: 183-200 1994.

U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, **Resource Guide For Electrokinetics Laboratory And Field Processes Applicable To Radioactive And Hazardous Mixed Wastes In Soil And Groundwater From 1992 To 1997**, Washington, DC, 1997

VIRKUTYTE, J., SILLANPAA M., LATOSTENMAA P., **“Electrokinetic Soil Remediation - Critical Overview”**, The Science of the Total Environment 289 (2002), 97 – 121.

WIECZOREC S., WIEGANG H., MARB C., **Applying Electrokinetic Phenomena to the Remediation of Inorganic Contaminants in the Unsaturated Zone: From Lab – to Pilot Scale Experiments.**, Bavarian Environmental Protection Agency, Jozef-Vogl-Technology-Centre, Ausburg, Germany, 2004.

Y. D. LAI, J.C. LIU, **Leaching Behaviors of Ni and V from Spent Catalyst**, Department of Chemical Enginnering, Journal of Harzadous Materiall, 53 (1997), 213 – 224.

YAN, J. F., PAKALAPATI S. N. R., NGUYEN, T. V. WHITE R. E., **Mathematical Modeling of Cathodic Protection Using the Boundary Element Method With a Nonlinear Polarization Curve**, Journal of Electrochemical Society, Vol 139, N°7, July,1992.

YEUNG A.T., HSU C, MENON RM. **Physicochemical Soil-Contaminant Interactions During Electrokinetic Extraction.**JOURNAL OF HAZARDOUS MATERIALS 1997, Vol 55, Iss1-3, pp 221-237.

YEUNG A.T., MENON RM. **Electrokinetic Remediation . 2. Theoretical model.** JOURNAL OF GEOTECHNICAL AND GEOENVIRONMENTAL ENGINEERING 1997, Vol 123, Iss11, pp 1078-1080.

YEUNG A.T., CHUNG M, CORAPCIOGLU MY, STALLARD WM. **Impoundment Liner Repair by Electrophoresis of Clay.** JOURNAL OF ENVIRONMENTAL ENGINEERING-ASCE 1997,Vol 123, Iss 10, pp 993-1001.

YEUNG A.T., SCOTT TB, GOPINATH S, MENON RM, HSU C. **Design, Fabrication, and Assembly of Apparatus for Electrokinetic Remediation Studies.** GEOTECHNICAL TESTING JOURNAL 1997, Vol 20, Iss 2, pp 199-210.

YEUNG A.T., Dtl S. **Fundamental Formulation of Electrokinetic Extraction of Contaminants from Soil**: Reply. CANADIAN GEOTECHNICAL JOURNAL 1996, Vol 33, Iss 4, pp 682-684.

YEUNG A.T., HSU CN, MENON RM. **EDTA-Enhanced Electrokinetic Extraction of Lead**. JOURNAL OF GEOTECHNICAL ENGINEERING-ASCE 1996, Vol 122, Iss 8, pp 666-673.

YEUNG A.T., SHANG JQ. **Impact of System Chemistry on Electroosmosis in Contaminated Soil – Discussion**. JOURNAL OF GEOTECHNICAL ENGINEERING – ASCE 1996, Vol 122, Iss 3, pp 251-252.

YEUNG A.T., DATLA S. **Fundamental Formulation of Electrokinetic Extraction of Contaminants From Soil**. CANADIAN GEOTECHNICAL JOURNAL 1995, Vol 32, Iss 4, pp 569-583.

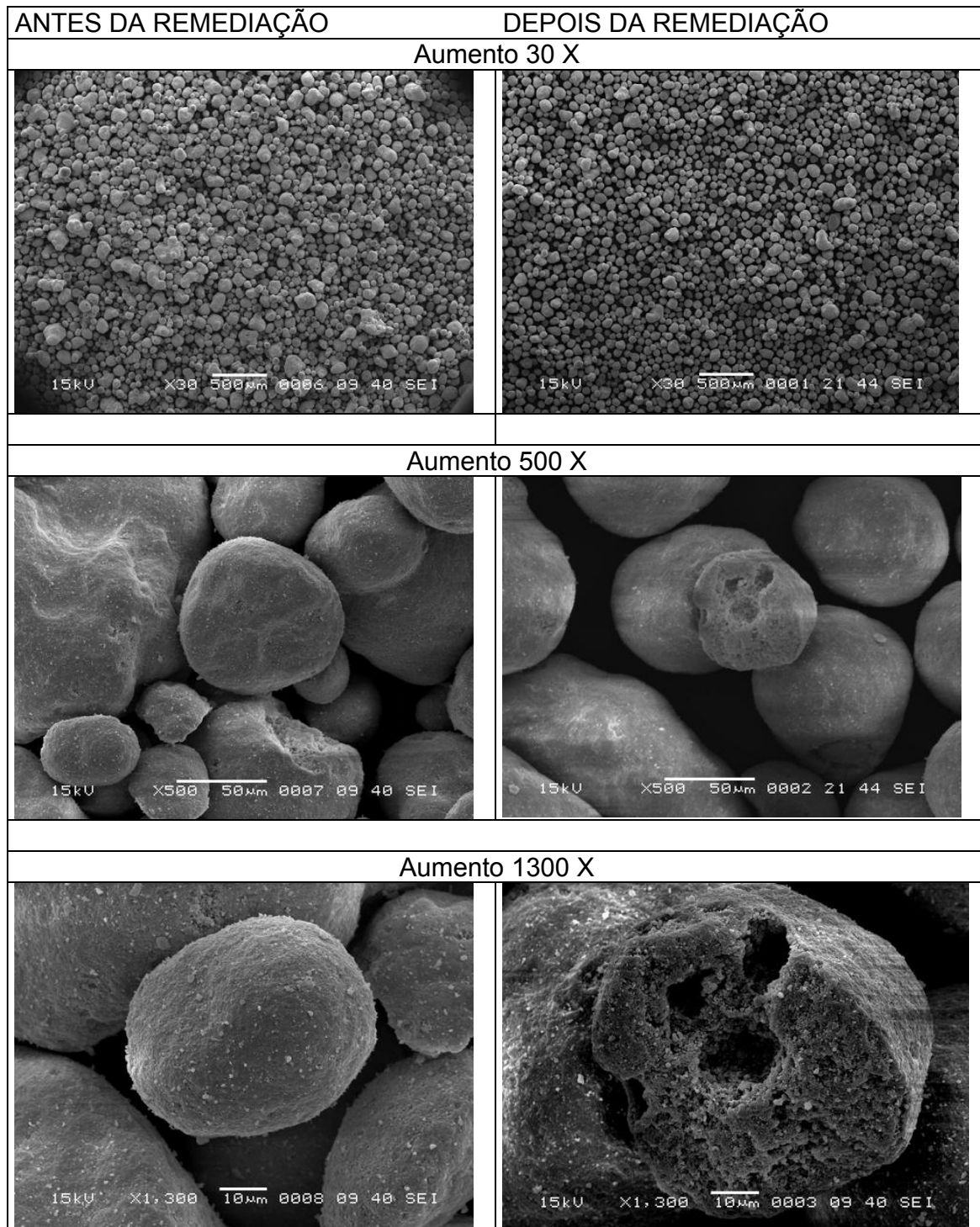
YEUNG A.T., **Complicated Phenomena of Electrokinetic Extraction of Contaminants From Soil**. ABSTRACTS OF PAPERS OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY 1994, Vol 207, pp 117-envr.

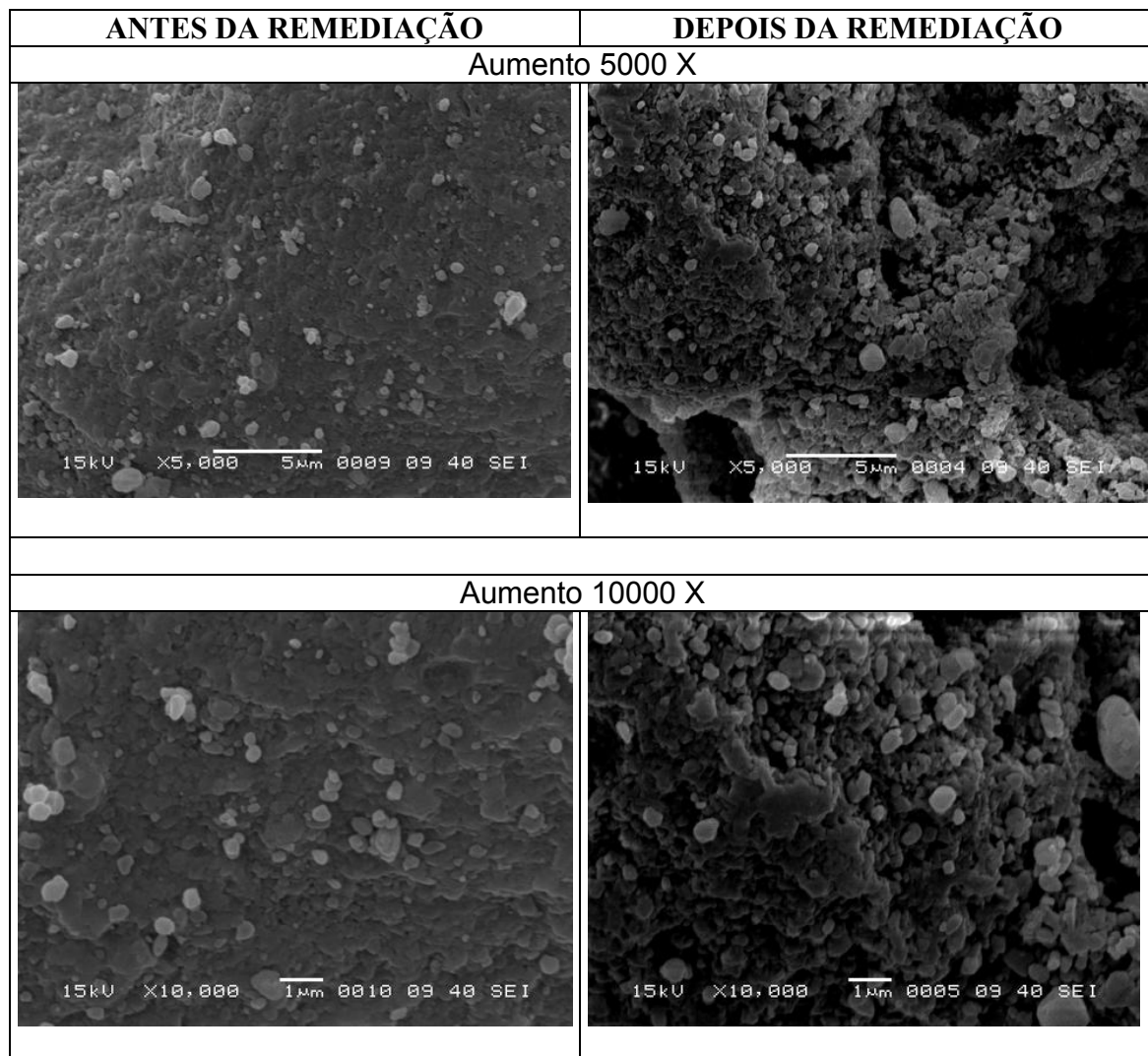
YEUNG A.T., **Coupled flow Equations for Water, Electricity and Ionic Contaminants Through Clayey Soils Under Hydraulic, Electrical and Chemical Gradients**. JOURNAL OF NON-EQUILIBRIUM THERMODYNAMICS 1990, Vol 15, Iss 3, pp 247-267.

ANEXOS

ANEXOS

ANEXO 1: MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DO CATALISADOR DE EQUILÍBRIO ANTES E DEPOIS DE REMEDIADO





ANEXO 2: ANÁLISES DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X**Potencial Elétrico 10 V Eletrólito Água Deionizada**

	A			B			C		
	Nome	Concent (%)	Erro Abs (%)	Nome	Concent (%)	Erro Abs (%)	Nome	Concent (%)	Erro Abs (%)
1	SiO ₂	56,857	0,1	SiO ₂	42,89	0,1	SiO ₂	46,802	0,2
2	Al ₂ O ₃	33,836	0,06	Al ₂ O ₃	20,718	0,08	Al ₂ O ₃	22,282	0,09
3	C	3,660		La	18,034	0,09	La	18,114	0,09
4	La	2,078	0,01	TiO ₂	7,135	0,1	C	4,220	
5	P ₂ O ₅	1,424	0,01	C	3,370		P ₂ O ₅	2,072	0,02
6	Fe ₂ O ₃	0,477	0,006	Fe ₂ O ₃	1,827	0,03	Fe ₂ O ₃	2,067	0,03
7	Na ₂ O	0,390	0,009	P ₂ O ₅	1,781	0,02	Ni	1,673	0,02
8	Ni	0,337	0,003	Ni	1,534	0,02	TiO ₂	0,560	0,01
9	TiO ₂	0,243	0,006	Cs	1,067	0,01	Ce	0,529	0,006
10	V	0,199	0,003	V	0,506	0,008	V	0,529	0,009
11	Pb	0,195	0,002	Ce	0,492	0,02	CaO	0,378	0,01
12	CaO	0,118	0,004	CaO	0,312	0,01	Sr	0,323	0,004
13	Ce	0,068	0,001	Sr	0,257	0,003	SO ₃	0,123	0,006
14	K ₂ O	0,032	0,002	Ag	0,130	0,004	Ag	0,114	0,002
15	Cr	0,031	0,001	SO ₃	0,113	0,005	Sb	0,065	0,001
16	Ag	0,024	0,001	Sb	0,083	0,001	Co	0,061	0,004
17	Co	0,011	0,001	Co	0,061	0,003	K ₂ O	0,050	0,003
18	Zr	0,011	0,001	K ₂ O	0,048	0,003	Zn	0,039	0,002
19	Zn	0,005	0,001	Zn	0,026	0,001			
20	Sr	0,003	0,001	Nb	0,017	0,001			

	D			E		
	Nome	Concent (%)	Erro Abs (%)	Nome	Concent (%)	Erro Abs (%)
1	SiO ₂	49,611	0,2	SiO ₂	49,959	0,2
2	Al ₂ O ₃	23,241	0,09	Al ₂ O ₃	23,415	0,09
3	La	15,762	0,09	La	14,761	0,07
4	C	3,360		C	4,100	
5	P ₂ O ₅	2,181	0,02	P ₂ O ₅	2,132	0,02
6	Fe ₂ O ₃	1,999	0,03	Fe ₂ O ₃	1,666	0,03
7	Ni	1,541	0,02	Ni	1,446	0,01
8	V	0,521	0,009	TiO ₂	0,542	0,01
9	TiO ₂	0,518	0,01	V	0,510	0,008
10	Ce	0,453	0,005	Ce	0,434	0,005
11	CaO	0,365	0,01	CaO	0,336	0,01
12	SO ₃	0,150	0,005	Sr	0,270	0,005
13	Ag	0,114	0,002	SO ₃	0,244	0,007
14	Zr	0,060	0,001	Ag	0,097	0,001
15	Co	0,052	0,004	Co	0,048	0,002
16	K ₂ O	0,044	0,002	K ₂ O	0,039	0,002
17	Zn	0,029	0,001			

Potencial Elétrico 10 V + Lavagem Ácida (H₂SO₄) 0,5 Mol/L

	A			B			C		
	Nome	Concent (%)	Erro Abs (%)	Nome	Concent (%)	Erro Abs (%)	Nome	Concent (%)	Erro Abs (%)
1	SiO ₂	49,162	0,2	SiO ₂	39,717	0,2	SiO ₂	32,454	0,1
2	Al ₂ O ₃	20,525	0,08	La	22,028	0,1	La	22,500	0,1
3	La	10,677	0,06	Al ₂ O ₃	17,236	0,09	Al ₂ O ₃	15,297	0,07
4	C	7,970		C	7,440		C	9,040	
5	SO ₃	3,827	0,03	SO ₃	3,179	0,03	TiO ₂	7,873	0,1
6	P ₂ O ₅	2,155	0,02	Fe ₂ O ₃	2,853	0,04	SO ₃	3,809	0,03
7	Fe ₂ O ₃	1,675	0,03	Ni	2,166	0,02	Fe ₂ O ₃	2,315	0,04
8	Ni	1,305	0,02	P ₂ O ₅	2,104	0,02	P ₂ O ₅	1,789	0,01
9	Cs	0,533	0,006	Ce	0,681	0,008	Ni	1,645	0,02
10	Ce	0,514	0,03	V	0,667	0,01	Cs	1,261	0,01
11	TiO ₂	0,510	0,01	TiO ₂	0,625	0,02	Ce	0,551	0,02
12	V	0,444	0,008	CaO	0,447	0,01	V	0,476	0,008
13	CaO	0,330	0,01	Sr	0,377	0,005	CaO	0,319	0,009
14	Sr	0,229	0,003	Ag	0,140	0,002	Sr	0,306	0,004
15	Co	0,073	0,004	Co	0,082	0,005	Ag	0,123	0,002
16	Sb	0,050	0,001	Sb	0,082	0,001	Co	0,090	0,005
17	Zn	0,021	0,001	Na ₂ O	0,063	0,006	Sb	0,083	0,001
18				K ₂ O	0,051	0,003	K ₂ O	0,036	0,002
19				Zn	0,037	0,002	Zn	0,032	0,001

	D			E		
	Nome	Concent (%)	Erro Abs (%)	Nome	Concent (%)	Erro Abs (%)
1	SiO ₂	47,933	0,2	SiO ₂	56,862	0,2
2	Al ₂ O ₃	19,212	0,08	Al ₂ O ₃	19,689	0,08
3	La	12,905	0,07	C	8,430	
4	C	7,510		SO ₃	4,694	0,04
5	SO ₃	4,002	0,03	La	4,411	0,03
6	Fe ₂ O ₃	2,170	0,03	P ₂ O ₅	1,809	0,02
7	P ₂ O ₅	1,970	0,02	Fe ₂ O ₃	1,266	0,02
8	Ni	1,745	0,02	Ni	1,184	0,01
9	V	0,581	0,01	TiO ₂	0,595	0,01
10	TiO ₂	0,554	0,01	V	0,427	0,008
11	Ce	0,531	0,03	CaO	0,264	0,01
12	CaO	0,314	0,009	Ce	0,235	0,01
13	Sr	0,283	0,004	Co	0,049	0,002
14	Ag	0,109	0,002	Zr	0,045	0,001
15	Co	0,076	0,004	K ₂ O	0,042	0,003
16	K ₂ O	0,053	0,003			
17	Zn	0,031	0,001			
18	Ga	0,021	0,001			

Potencial Elétrico 10 V + Lavagem Ácida (H₂SO₄) 1,0 Mol/L

[illegible][illegible]

	G			H			I		
	Nome	Concent (%)	Erro Abs (%)	Nome	Concent (%)	Erro Abs (%)	Nome	Concent (%)	Erro Abs (%)
1	P.F	15,66		P.F	15,31		P.F	17,02	
2	Na ₂ O	0,178	0,005	Na ₂ O	0,181	0,005	Na ₂ O	0,245	0,006
3	Al ₂ O ₃	26.224	0,05	Al ₂ O ₃	26.682	0,05	Al ₂ O ₃	25.725	0,05
4	SiO ₂	48.205	0,09	SiO ₂	48.869	0,09	SiO ₂	45,810	0,09
5	P ₂ O ₅	0,356	0,005	P ₂ O ₅	0,309	0,005	P ₂ O ₅	0,391	0,005
6	SO ₃	8.094	0,02	SO ₃	7.499	0,02	SO ₃	8.903	0,03
7	K ₂ O	0,016	0,001	K ₂ O	0,014	0,001	K ₂ O	0,011	0,001
8	CaO	0,016	0,001	CaO	0,021	0,001	CaO	0,021	0,001
9	TiO ₂	0,213	0,005	TiO ₂	0,206	0,005	TiO ₂	0,192	0,004
10	V	0,085	0,002	V	0,082	0,002	V	0,077	0,002
11	Fe ₂ O ₃	0,353	0,005	Fe ₂ O ₃	0,358	0,005	Fe ₂ O ₃	0,350	0,005
12	Co	0,010	0,001	Co	0,007	0,001	Co	0,008	0,001
13	Ni	0,246	0,002	Ni	0,252	0,003	Ni	0,246	0,003
14	Zn	0,004	0,001	Cu	0,005	0,001	Ga	0,003	0,001
15	Ga	0,004	0,001	Zn	0,003	0,001	Sr	0,039	0,001
16	Zr	0,008	0,001	Ga	0,003	0,001	La	0,805	0,005
17	La	0,277	0,003	Zr	0,008	0,001	Ce	0,102	0,005
18	Ce	0,051	0,003	La	0,191	0,002	Pr	0,055	0,003
19									

J			
	Nome	Concent (%)	Erro Abs (%)
1	P.F	14,95	
2	Na ₂ O	0,185	0,005
3	Al ₂ O ₃	27.577	0,05
4	SiO ₂	48,488	0,09
5	P ₂ O ₅	0,000	0,001
6	SO ₃	7.609	0,02
7	K ₂ O	0,015	0,001
8	CaO	0,023	0,001
9	TiO ₂	0,234	0,005
10	V	0,087	0,002
11	Fe ₂ O ₃	0,351	0,006
12	Co	0,009	0,001
13	Ni	0,246	0,002
14	Zn	0,003	0,001
15	Ga	0,003	0,001
16	Zr	0,008	0,001
17	La	0,212	0,007

Potencial Elétrico 10 V + Lavagem Ácida (H₂SO₄) 2,0 Mol/L

	A			B			C		
	Nome	Concent (%)	Erro Abs (%)	Nome	Concent (%)	Erro Abs (%)	Nome	Concent (%)	Erro Abs (%)
1	SiO ₂	59,44	0,1	SiO ₂	51,45	0,09	SiO ₂	49,96	0,09
2	Al ₂ O ₃	35,02	0,06	Al ₂ O ₃	27,43	0,05	Al ₂ O ₃	27,31	0,05
3	P ₂ O ₅	1,43	0,01	C	12,43		C	12,03	
4	La	1,29	0,009	SO ₃	5,42	0,02	SO ₃	4,88	0,02
5	Na ₂ O	0,83	0,01	La	0,86	0,006	TiO ₂	2,62	0,04
6	Fe ₂ O ₃	0,61	0,008	P ₂ O ₅	0,69	0,007	La	0,95	0,006
7	Ni	0,33	0,003	Na ₂ O	0,49	0,01	P ₂ O ₅	0,73	0,007
8	TiO ₂	0,25	0,006	Fe ₂ O ₃	0,40	0,006	Na ₂ O	0,49	0,009
9	V	0,25	0,004	Ni	0,25	0,002	Fe ₂ O ₃	0,41	0,006
10	Ce	0,19	0,008	TiO ₂	0,20	0,005	Ni	0,25	0,003
11	Cs	0,10	0,001	V	0,16	0,003	V	0,17	0,003
12	SO ₃	0,08	0,003	Ce	0,10	0,004	Ce	0,10	0,004
13	CaO	0,06	0,004	CaO	0,04	0,003	CaO	0,03	0,003
14	Sr	0,05	0,001	Zn	0,02	0,001	K ₂ O	0,02	0,001
15	Zn	0,04	0,001	K ₂ O	0,02	0,001	Zr	0,01	0,001
16	K ₂ O	0,03	0,002	Zr	0,01	0,001	Zn	0,01	0,001
17	Sb	0,01	0,001	Sb	0,01	0,001	Sb	0,01	0,001
18	Ga	0,01	0,001	Ga	0,00	0,001	Sr	0,00	0,001
19				Sr	0,00	0,001	Ga	0,00	0,001
20									

	D			E			F		
	Nome	Concent (%)	Erro Abs (%)	Nome	Concent (%)	Erro Abs (%)	Nome	Concent (%)	Erro Abs (%)
1	SiO ₂	52,42	0,10	SiO ₂	49,96	0,09	SiO ₂	50,67	0,1
2	Al ₂ O ₃	29,16	0,05	Al ₂ O ₃	27,31	0,05	Al ₂ O ₃	29,54	0,05
3	C	7,77		C	12,03		C	10,79	
4	SO ₃	4,59	0,02	SO ₃	4,88	0,02	SO ₃	4,63	0,02
5	TiO ₂	2,59	0,04	TiO ₂	2,62	0,04	La	1,31	0,007
6	La	0,90	0,006	La	0,95	0,006	P ₂ O ₅	1,06	0,009
7	P ₂ O ₅	0,84	0,008	P ₂ O ₅	0,73	0,007	Na ₂ O	0,70	0,01
8	Na ₂ O	0,57	0,01	Na ₂ O	0,49	0,009	Fe ₂ O ₃	0,46	0,006
9	Fe ₂ O ₃	0,44	0,006	Fe ₂ O ₃	0,41	0,006	Ni	0,26	0,003
10	Ni	0,28	0,003	Ni	0,25	0,003	TiO ₂	0,22	0,005
11	V	0,18	0,003	V	0,17	0,003	V	0,20	0,003
12	Ce	0,10	0,005	Ce	0,10	0,004	Ce	0,04	0,001
13	Sr	0,04	0,001	CaO	0,03	0,003	Sr	0,04	0,001
14	CaO	0,04	0,002	K ₂ O	0,02	0,001	CaO	0,04	0,003
15	K ₂ O	0,02	0,001	Zr	0,01	0,001	K ₂ O	0,02	0,001
16	Cl	0,02	0,001	Zn	0,01	0,001	Ag	0,01	0,001
17	Zr	0,01	0,001	Sb	0,01	0,001	Zn	0,01	0,001
18	Zn	0,01	0,001	Sr	0,00	0,001	Ga	0,00	0,001
19	Co	0,01	0,001	Ga	0,00	0,001			

	G			H			I		
	Nome	Concent (%)	Erro Abs (%)	Nome	Concent (%)	Erro Abs (%)	Nome	Concent (%)	Erro Abs (%)
1	SiO ₂	50,67	0,1	SiO ₂	49,58	0,10	SiO ₂	51,330	0,1
2	Al ₂ O ₃	29,54	0,05	Al ₂ O ₃	30,53	0,05	Al ₂ O ₃	32,224	0,06
3	C	10,79		C	10,25		C	7,960	
4	SO ₃	4,63	0,02	SO ₃	4,21	0,02	SO ₃	2,928	0,02
5	La	1,31	0,007	La	1,89	0,009	P ₂ O ₅	1,657	0,01
6	P ₂ O ₅	1,06	0,009	P ₂ O ₅	1,47	0,01	La	1,584	0,009
7	Na ₂ O	0,70	0,01	Na ₂ O	0,76	0,01	Na ₂ O	0,825	0,01
8	Fe ₂ O ₃	0,46	0,006	Fe ₂ O ₃	0,48	0,007	Fe ₂ O ₃	0,499	0,007
9	Ni	0,26	0,003	Ni	0,25	0,003	Ni	0,265	0,003
10	TiO ₂	0,22	0,005	V	0,20	0,003	V	0,228	0,003
11	V	0,20	0,003	TiO ₂	0,17	0,004	Ce	0,205	0,006
12	Ce	0,04	0,001	Ce	0,07	0,001	TiO ₂	0,192	0,004
13	Sr	0,04	0,001	CaO	0,04	0,002	CaO	0,046	0,003
14	CaO	0,04	0,003	Sr	0,04	0,001	K ₂ O	0,025	0,001
15	K ₂ O	0,02	0,001	K ₂ O	0,02	0,001	Zr	0,010	0,001
16	Ag	0,01	0,001	Ag	0,02	0,001	Co	0,007	0,001
17	Zn	0,01	0,001	Zr	0,01	0,001	Zn	0,007	0,001
18	Ga	0,00	0,001	Sb	0,01	0,001	Ga	0,003	0,001
19				Zn	0,01	0,001	Sr	0,002	0,001

	J		
	Nome	Concent (%)	Erro Abs (%)
1	C	45,670	
2	Al ₂ O ₃	26,622	0,05
3	SO ₃	16,628	0,03
4	P ₂ O ₅	6,884	0,02
5	La	1,455	0,008
6	SiO ₂	0,974	0,01
7	Na ₂ O	0,736	0,01
8	Fe ₂ O ₃	0,302	0,005
9	V	0,273	0,003
10	Ce	0,251	0,007
11	Cs	0,090	0,001
12	CaO	0,048	0,002
13	Ni	0,023	0,001
14	TiO ₂	0,013	0,001
15	Pb	0,011	0,001
16	Sr	0,009	0,001
17	K ₂ O	0,006	0,001
18	Cu	0,006	0,001

Potencial Elétrico 10 V Resíduo Saturado com H₂SO₄ 0,5 Mol/L

	A			B			C		
	Nome	Concent (%)	Erro Abs (%)	Nome	Concent (%)	Erro Abs (%)	Nome	Concent (%)	Erro Abs (%)
1	SiO ₂	56,076	0,2	SiO ₂	41,357	0,2	SiO ₂	42,093	0,2
2	Al ₂ O ₃	20,558	0,08	Al ₂ O ₃	17,878	0,08	Al ₂ O ₃	18,732	0,08
3	La	7,289	0,04	La	13,817	0,08	La	17,688	0,09
4	C	6,260		TiO ₂	8,032	0,1	TiO ₂	8,682	0,1
5	SO ₃	2,578	0,03	C	7,560		SO ₃	3,806	0,04
6	P ₂ O ₅	1,943	0,02	SO ₃	3,145	0,03	Fe ₂ O ₃	2,306	0,03
7	Fe ₂ O ₃	1,613	0,03	Fe ₂ O ₃	2,167	0,03	P ₂ O ₅	2,089	0,02
8	Ni	1,413	0,02	P ₂ O ₅	1,810	0,02	Ni	1,833	0,02
9	TiO ₂	0,614	0,01	Ni	1,741	0,02	Cs	0,861	0,009
10	V	0,449	0,008	Cs	0,878	0,01	Ce	0,521	0,02
11	Ce	0,352	0,02	V	0,526	0,008	V	0,519	0,009
12	CaO	0,348	0,01	Ce	0,358	0,02	CaO	0,314	0,01
13	Sr	0,253	0,004	Sr	0,316	0,004	Sr	0,310	0,004
14	Cs	0,094	0,001	CaO	0,265	0,008	Ag	0,144	0,004
15	Co	0,064	0,003	Co	0,062	0,003	Co	0,072	0,004
16	K ₂ O	0,052	0,003	K ₂ O	0,059	0,004	Zn	0,030	0,001
17	Zn	0,026	0,001	Zn	0,029	0,001			
18	Ga	0,017	0,001						

	D			E		
	Nome	Concent (%)	Erro Abs (%)	Nome	Concent (%)	Erro Abs (%)
1	SiO ₂	38,234	0,2	SiO ₂	41,871	0,1
2	La	22,065	0,1	Al ₂ O ₃	20,408	0,08
3	Al ₂ O ₃	17,521	0,08	La	18,598	0,09
4	C	8,330		C	7,520	
5	SO ₃	4,532	0,04	SO ₃	3,416	0,03
6	Fe ₂ O ₃	2,417	0,03	P ₂ O ₅	2,325	0,02
7	P ₂ O ₅	2,301	0,02	Fe ₂ O ₃	1,948	0,03
8	Ni	1,846	0,02	Ni	1,417	0,01
9	V	0,602	0,01	Ce	0,730	0,01
10	Ce	0,585	0,007	TiO ₂	0,528	0,01
11	TiO ₂	0,529	0,02	V	0,498	0,008
12	Sr	0,351	0,005	CaO	0,330	0,01
13	CaO	0,326	0,01	Sr	0,246	0,004
14	Ag	0,139	0,002	K ₂ O	0,069	0,005
15	Sb	0,074	0,001	Co	0,052	0,002
16	Co	0,056	0,002	Zn	0,026	0,001
17	K ₂ O	0,053	0,004	Ga	0,018	0,001
18	Zn	0,039	0,002			

Potencial Elétrico 10 V Resíduo Saturado com H₂SO₄ 1,0 Mol/L

	A			B			C		
	Nome	Concent (%)	Erro Abs (%)	Nome	Concent (%)	Erro Abs (%)	Nome	Concent (%)	Erro Abs (%)
1	SiO ₂	49,163	0,1	SiO ₂	35,292	0,1	SiO ₂	33,949	0,1
2	Al ₂ O ₃	20,171	0,08	La	16,885	0,08	La	18,902	0,09
3	C	10,710		Al ₂ O ₃	15,777	0,07	Al ₂ O ₃	16,971	0,08
4	La	7,360	0,04	C	12,760		C	14,850	
5	SO ₃	5,112	0,03	TiO ₂	6,445	0,1	SO ₃	7,574	0,04
6	P ₂ O ₅	2,421	0,02	SO ₃	6,376	0,03	P ₂ O ₅	2,016	0,02
7	Fe ₂ O ₃	1,431	0,02	P ₂ O ₅	1,791	0,02	Fe ₂ O ₃	1,792	0,03
8	Ni	1,133	0,01	Fe ₂ O ₃	1,733	0,03	Ni	1,242	0,01
9	TiO ₂	0,554	0,01	Ni	1,257	0,01	Cs	0,837	0,01
10	V	0,485	0,008	V	0,475	0,009	Ce	0,516	0,02
11	Cs	0,400	0,005	Ce	0,422	0,004	V	0,410	0,007
12	CaO	0,357	0,01	CaO	0,281	0,01	TiO ₂	0,369	0,01
13	Ce	0,325	0,01	Sr	0,234	0,003	CaO	0,300	0,008
14	Sr	0,184	0,003	Ag	0,150	0,004	Ag	0,117	0,003
15	Na ₂ O	0,064	0,005	Co	0,058	0,003	Co	0,064	0,003
16	Sb	0,042	0,001	K ₂ O	0,036	0,002	Zr	0,050	0,001
17	Co	0,038	0,002	Zn	0,027	0,001	K ₂ O	0,040	0,003
18	K ₂ O	0,031	0,003						
19	Zn	0,019	0,001						

	D			E		
	Nome	Concent (%)	Erro Abs (%)	Nome	Concent (%)	Erro Abs (%)
1	SiO ₂	39,969	0,1	SiO ₂	53,292	0,2
2	Al ₂ O ₃	17,124	0,08	Al ₂ O ₃	18,803	0,08
3	C	15,070		C	12,410	
4	La	12,094	0,06	SO ₃	7,576	0,05
5	SO ₃	9,442	0,04	La	3,944	0,03
6	Fe ₂ O ₃	1,610	0,03	Fe ₂ O ₃	1,045	0,02
7	P ₂ O ₅	1,606	0,02	Ni	1,033	0,01
8	Ni	1,184	0,01	TiO ₂	0,533	0,01
9	TiO ₂	0,466	0,01	V	0,400	0,008
10	V	0,447	0,008	Ce	0,346	0,02
11	Ce	0,442	0,005	CaO	0,335	0,009
12	CaO	0,263	0,01	Sr	0,159	0,002
13	Ag	0,082	0,002	K ₂ O	0,065	0,005
14	K ₂ O	0,063	0,003	Co	0,041	0,002
15	Zr	0,051	0,001	Zn	0,017	0,001
16	Co	0,042	0,002	P ₂ O ₅	0,000	0,001
17	Zn	0,026	0,001			
18	Sr	0,020	0,001			

Potencial Elétrico 10 V Resíduo Saturado com H_2SO_4 2,0 Mol/L

	A			B			C		
	Nome	Concent (%)	Erro Abs (%)	Nome	Concent (%)	Erro Abs (%)	Nome	Concent (%)	Erro Abs (%)
1	Na ₂ O	0,173		Na ₂ O	0,215		Na ₂ O	0,363	
2	Al ₂ O ₃	21,573		Al ₂ O ₃	21.697		Al ₂ O ₃	21,286	
3	SiO ₂	43,461		SiO ₂	43.619		SiO ₂	40,971	
4	P ₂ O ₅	0,382		P ₂ O ₅	0,436		P ₂ O ₅	0,438	
5	SO ₃	10,641		SO ₃	10.978		SO ₃	11,629	
6	K ₂ O	0,015		K ₂ O	0,018		K ₂ O	0,014	
7	CaO	0,021		CaO	0,026		CaO	0,039	
8	TiO ₂	0,171		TiO ₂	0,178		TiO ₂	0,175	
9	V	0,113		V	0,116		V	0,120	
10	Fe ₂ O ₃	0,344		Fe ₂ O ₃	0,298		Fe ₂ O ₃	0,300	
11	Co	0,007		Co	0,008		Co	0,008	
12	Ni	0,260		Ni	0,269		Ni	0,269	
13	Zr	0,007		Zr	0,009		Zn	0,004	
14	Sb	0,008		La	0,643		Zr	0,010	
15	La	0,444		Ce	0,080		Sb	0,011	
16	Sr	0,002		C	21.410		La	1.238	
17	C	22.380					Ce	0,063	
18							Sr	0,003	
							C	23,060	

	D			E			F		
	Nome	Concent (%)	Erro Abs (%)	Nome	Concent (%)	Erro Abs (%)	Nome	Concent (%)	Erro Abs (%)
1	Na ₂ O	0,400		Na ₂ O	0,435		Na ₂ O	0,421	
2	Al ₂ O ₃	21,973		Al ₂ O ₃	22,277		Al ₂ O ₃	24,401	
3	SiO ₂	40,01		SiO ₂	40,086		SiO ₂	42,225	
4	SO ₃	11,648		P ₂ O ₅	0,607		P ₂ O ₅	0,819	
5	K ₂ O	0,018		SO ₃	11,192		SO ₃	9,395	
6	CaO	0,048		K ₂ O	0,020		K ₂ O	0,018	
7	TiO ₂	0,163		CaO	0,064		CaO	0,083	
8	V	0,134		TiO ₂	0,179		TiO ₂	0,167	
9	Fe ₂ O ₃	0,340		V	0,133		V	0,154	
10	Ni	0,264		Fe ₂ O ₃	0,358		Fe ₂ O ₃	0,386	
11	Zr	0,009		Co	0,010		Co	0,010	
12	Sb	0,012		Ni	0,258		Ni	0,274	
13	La	1,773		Zr	0,008		Zn	0,005	
14	Ce	0,084		Ag	0,019		Zr	0,009	
15	Sr	0,003		La	1,909		Ag	0,021	
16	C	22,330		Ce	0,062		Sb	0,010	
17				Sr	0,004		Cs	0,018	
18				C	22,380		La	2,149	
19							Ce	0,175	
20							Sr	0,003	
21							C	19,26	

	G			H			I		
	Nome	Concent (%)	Erro Abs (%)	Nome	Concent (%)	Erro Abs (%)	Nome	Concent (%)	Erro Abs (%)
1	Na ₂ O	0,376		Na ₂ O	0,348		Na ₂ O	0,315	
2	Al ₂ O ₃	24,311		Al ₂ O ₃	26.047		Al ₂ O ₃	26.974	
3	SiO ₂	41,455		SiO ₂	41.382		SiO ₂	42,582	
4	P ₂ O ₅	0,857		P ₂ O ₅	1.319		P ₂ O ₅	1,530	
5	SO ₃	9,815		SO ₃	8.102		SO ₃	7,339	
6	K ₂ O	0,018		K ₂ O	0,017		K ₂ O	0,024	
7	CaO	0,058		CaO	0,058		CaO	0,050	
8	TiO ₂	0,171		TiO ₂	0,174		TiO ₂	0,182	
9	V	0,149		V	0,164		V	0,180	
10	Fe ₂ O ₃	0,394		Fe ₂ O ₃	0,407		Fe ₂ O ₃	0,457	
11	Co	0,009		Co	0,012		Co	0,008	
12	Ni	0,262		Ni	0,270		Ni	0,274	
13	Zn	0,004		Zn	0,004		Zr	0,009	
14	Zr	0,009		Zr	0,010		Ag	0,018	
15	La	1.926		Cs	0,008		La	2,167	
16	Ce	0,073		La	2.287		Ce	0,056	
17	Sr	0,002		Ce	0,070		Sr	0,002	
18	C	20,110		Sr	0,003		C	17,830	
19				C	19.320				

	J			K			L		
	Nome	Concent (%)	Erro Abs (%)	Nome	Concent (%)	Erro Abs (%)	Nome	Concent (%)	Erro Abs (%)
1	Na ₂ O	0,486		Na ₂ O	0,563		Na ₂ O	0,488	
2	Al ₂ O ₃	27,177		Al ₂ O ₃	26,980		Al ₂ O ₃	26,673	
3	SiO ₂	40,724		SiO ₂	43,831		SiO ₂	45,278	
4	P ₂ O ₅	1,733		P ₂ O ₅	1,528		P ₂ O ₅	1,217	
5	SO ₃	7,822		SO ₃	7,114		SO ₃	6,653	
6	K ₂ O	0,022		K ₂ O	0,029		Cl	0,020	
7	CaO	0,084		CaO	0,094		K ₂ O	0,023	
8	TiO ₂	0,165		TiO ₂	0,184		CaO	0,094	
9	V	0,185		V	0,175		TiO ₂	0,187	
10	Fe ₂ O ₃	0,485		Fe ₂ O ₃	0,443		V	0,154	
11	Co	0,018		Co	0,008		Fe ₂ O ₃	0,424	
12	Ni	0,284		Ni	0,295		Co	0,010	
13	Zr	0,008		Zn	0,005		Ni	0,292	
14	Ag	0,032		Ga	0,003		Zr	0,009	
15	La	3,022		Zr	0,011		Ag	0,019	
16	Ce	0,094		Ag	0,024		Sb	0,009	
17	Sr	0,003		La	2,497		Cs	0,007	
18	Ru	0,146		Ce	0,091		La	2,245	
19	C	17,510		Sr	0,004		Ce	0,073	
20				C	16,12		Sr	0,003	
21							C	16,12	

	M			N		
	Nome	Concent (%)	Erro Abs (%)	Nome	Concent (%)	Erro Abs (%)
1	Na ₂ O	0,411		Na ₂ O	0,264	
2	Al ₂ O ₃	27,220		Al ₂ O ₃	26,312	
3	SiO ₂	49,543		SiO ₂	50,293	
4	P ₂ O ₅	0,967		P ₂ O ₅	0,796	
5	SO ₃	5,836		SO ₃	6,088	
6	K ₂ O	0,028		K ₂ O	0,019	
7	CaO	0,078		CaO	0,071	
8	TiO ₂	0,198		TiO ₂	0,230	
9	V	0,168		V	0,159	
10	Fe ₂ O ₃	0,416		Fe ₂ O ₃	0,435	
11	Co	0,011		Co	0,015	
12	Ni	0,326		Ni	0,335	
13	Zn	0,007		Zn	0,006	
14	Zr	0,008		Ga	0,003	
15	Sb	0,013		Zr	0,011	
16	La	1,596		Sb	0,013	
17	Ce	0,061		Cs	0,068	
18	Sr	0,003		La	1,109	
19	C	13,110		Ce	0,132	
20				Sr	0,002	
21				C	13,64	

Lavagem Ácida 0,5 Mol/L

	A			B			C		
	Nome	Concent (%)	Erro Abs (%)	Nome	Concent (%)	Erro Abs (%)	Nome	Concent (%)	Erro Abs (%)
1	SiO ₂	58,888	0,2	SiO ₂	53,147	0,2	SiO ₂	47,906	0,2
2	Al ₂ O ₃	18,315	0,08	Al ₂ O ₃	20,347	0,09	Al ₂ O ₃	20,883	0,08
3	C	7,870		La	8,180	0,05	La	12,555	0,07
4	SO ₃	4,166	0,04	C	6,850		C	7,770	
5	La	3,964	0,03	SO ₃	3,583	0,03	SO ₃	3,072	0,03
6	P ₂ O ₅	1,758	0,02	P ₂ O ₅	2,002	0,02	P ₂ O ₅	2,265	0,02
7	Fe ₂ O ₃	1,549	0,03	Fe ₂ O ₃	1,748	0,02	Fe ₂ O ₃	1,777	0,03
8	Ni	1,423	0,01	Ni	1,549	0,02	Ni	1,319	0,01
9	TiO ₂	0,772	0,02	TiO ₂	0,570	0,02	TiO ₂	0,546	0,01
10	V	0,545	0,01	V	0,524	0,009	V	0,501	0,008
11	CaO	0,325	0,01	Ce	0,384	0,02	Na ₂ O	0,414	0,02
12	Ce	0,235	0,01	CaO	0,378	0,01	CaO	0,309	0,01
13	Cr	0,063	0,003	F	0,311	0,07	Ce	0,285	0,003
14	Co	0,057	0,003	Sr	0,271	0,004	Cl	0,208	0,007
15	Zr	0,055	0,001	K ₂ O	0,067	0,004	K ₂ O	0,076	0,005
16	Sr	0,015	0,001	Co	0,064	0,003	Zr	0,052	0,001
17				Zn	0,025	0,001	Co	0,043	0,003
18							Sr	0,020	0,001

	D			E		
	Nome	Concent (%)	Erro Abs (%)	Nome	Concent (%)	Erro Abs (%)
1	SiO ₂	44,920	0,2	SiO ₂	46,479	0,2
2	Al ₂ O ₃	20,536	0,08	Al ₂ O ₃	21,091	0,08
3	La	15,730	0,08	La	19,745	0,10
4	C	7,630		SO ₃	3,592	0,03
5	SO ₃	3,202	0,03	P ₂ O ₅	2,105	0,02
6	P ₂ O ₅	2,206	0,02	Fe ₂ O ₃	2,009	0,03
7	Fe ₂ O ₃	2,014	0,03	Ni	1,497	0,02
8	Ni	1,389	0,01	Cs	1,122	0,01
9	V	0,542	0,009	Ce	0,603	0,02
10	TiO ₂	0,508	0,01	V	0,521	0,009
11	Ce	0,470	0,005	TiO ₂	0,511	0,01
12	CaO	0,255	0,008	CaO	0,273	0,009
13	Sr	0,242	0,003	Ag	0,105	0,002
14	Na ₂ O	0,125	0,01	Sb	0,068	0,001
15	Ag	0,107	0,003	Na ₂ O	0,062	0,005
16	Co	0,051	0,002	Co	0,058	0,002
17	K ₂ O	0,044	0,003	Zr	0,057	0,001
18	Zn	0,029	0,001	K ₂ O	0,043	0,004
19				Zn	0,026	0,001
20				Sr	0,020	0,001
21				Nb	0,013	0,001

Lavagem Ácida 1,0 Mol/L

	A			B			C		
	Nome	Concent (%)	Erro Abs (%)	Nome	Concent (%)	Erro Abs (%)	Nome	Concent (%)	Erro Abs (%)
1	SiO ₂	46,871	0,2	SiO ₂	47,677	0,2	SiO ₂	42,382	0,2
2	C	16,030		Al ₂ O ₃	17,308	0,07	Al ₂ O ₃	17,070	0,08
3	Al ₂ O ₃	15,284	0,07	C	13,400		C	12,870	
4	SO ₃	12,426	0,06	SO ₃	11,268	0,05	La	11,962	0,07
5	La	3,197	0,02	La	4,505	0,03	SO ₃	8,254	0,05
6	P ₂ O ₅	1,531	0,02	P ₂ O ₅	1,557	0,02	Fe ₂ O ₃	2,042	0,03
7	Fe ₂ O ₃	1,236	0,02	Fe ₂ O ₃	1,278	0,02	P ₂ O ₅	1,765	0,02
8	Ni	1,089	0,01	Ni	1,088	0,01	Ni	1,514	0,02
9	TiO ₂	0,557	0,01	TiO ₂	0,580	0,02	TiO ₂	0,585	0,01
10	V	0,435	0,008	V	0,419	0,008	V	0,509	0,009
11	Cl	0,307	0,01	Ce	0,262	0,01	Ce	0,365	0,004
12	CaO	0,306	0,009	CaO	0,256	0,01	Sr	0,292	0,004
13	Ce	0,247	0,02	Sr	0,203	0,003	CaO	0,242	0,009
14	Sr	0,184	0,003	Co	0,050	0,002	K ₂ O	0,062	0,003
15	Na ₂ O	0,107	0,006	K ₂ O	0,047	0,003	Co	0,060	0,004
16	K ₂ O	0,084	0,007	Sb	0,045	0,001	Zn	0,025	0,001
17	Sb	0,045	0,001	Cr	0,043	0,002			
18	Co	0,042	0,002	Ga	0,014	0,001			
19	Zn	0,023	0,001						

	D			E		
	Nome	Concent (%)	Erro Abs (%)	Nome	Concent (%)	Erro Abs (%)
1	SiO ₂	31,489	0,1	SiO ₂	35,197	0,1
2	La	22,329	0,1	La	22,205	0,1
3	Al ₂ O ₃	15,288	0,08	Al ₂ O ₃	17,993	0,08
4	C	14,420		C	11,270	
5	SO ₃	8,109	0,04	SO ₃	5,667	0,03
6	Fe ₂ O ₃	2,178	0,03	P ₂ O ₅	2,093	0,02
7	P ₂ O ₅	1,962	0,02	Fe ₂ O ₃	1,731	0,02
8	Ni	1,458	0,02	Ni	1,303	0,01
9	Ce	0,674	0,008	Ce	0,879	0,01
10	V	0,502	0,008	V	0,426	0,007
11	TiO ₂	0,450	0,01	TiO ₂	0,383	0,01
12	Sr	0,262	0,004	CaO	0,375	0,01
13	Cl	0,237	0,007	Sr	0,188	0,003
14	CaO	0,212	0,009	Ag	0,131	0,003
15	Ag	0,146	0,004	Sb	0,068	0,001
16	Na ₂ O	0,137	0,01	Co	0,056	0,003
17	K ₂ O	0,069	0,003	K ₂ O	0,035	0,002
18	Co	0,047	0,002			
19	Zn	0,028	0,001			

Lavagem Ácida 2,0 Mol/L

	A			B			C		
	Nome	Concent (%)	Erro Abs (%)	Nome	Concent (%)	Erro Abs (%)	Nome	Concent (%)	Erro Abs (%)
1	SiO ₂	46,213	0,09	Na ₂ O	0,253		Na ₂ O	0,236	
2	Al ₂ O ₃	22,354	0,04	Al ₂ O ₃	22,527		Al ₂ O ₃	22,557	
3	C	20,650		SiO ₂	46,183		SiO ₂	46,095	
4	SO ₃	9,086	0,03	P ₂ O ₅	0,331		P ₂ O ₅	0,394	
5	P ₂ O ₅	0,313	0,005	SO ₃	8,829		SO ₃	9,009	
6	Fe ₂ O ₃	0,294	0,005	K ₂ O	0,012		K ₂ O	0,013	
7	La	0,287	0,003	CaO	0,032		CaO	0,037	
8	Ni	0,267	0,002	TiO ₂	0,197		TiO ₂	0,176	
9	Na ₂ O	0,196	0,006	V	0,115		V	0,114	
10	TiO ₂	0,183	0,004	Fe ₂ O ₃	0,302		Fe ₂ O ₃	0,296	
11	V	0,103	0,002	Co	0,009		Co	0,013	
12	CaO	0,020	0,001	Ni	0,269		Ni	0,287	
13	K ₂ O	0,014	0,001	Zn	0,005		Zn	0,004	
14	Co	0,010	0,001	Zr	0,011		La	0,639	
15	Zr	0,007	0,001	La	0,383		Ce	0,080	
16	Zn	0,004	0,001	Ce	0,049		Sr	0,040	
17				Sr	0,034		C	20,010	
18				C	20,460				

	D			E			F		
	Nome	Concent (%)	Erro Abs (%)	Nome	Concent (%)	Erro Abs (%)	Nome	Concent (%)	Erro Abs (%)
1	Na ₂ O	0,355		Na ₂ O	0,391				
2	Al ₂ O ₃	21,887		Al ₂ O ₃	23,256				
3	SiO ₂	43,716		SiO ₂	45,919				
4	P ₂ O ₅	0,390		P ₂ O ₅	0,423				
5	SO ₃	10,306		SO ₃	9,406				
6	K ₂ O	0,016		K ₂ O	0,027				
7	CaO	0,047		CaO	0,054				
8	TiO ₂	0,178		TiO ₂	0,195				
9	V	0,113		V	0,124				
10	Fe ₂ O ₃	0,288		Fe ₂ O ₃	0,300				
11	Co	0,008		Co	0,013				
12	Ni	0,268		Ni	0,273				
13	Zr	0,009		Zn	0,005				
14	La	1,070		Zr	0,010				
15	Ce	0,036		La	1,237				
16	Sr	0,003		Ce	0,035				
17	C	21,310		Sr	0,003				
18				C	18,330				

	G			H			I		
	Nome	Concent (%)	Erro Abs (%)	Nome	Concent (%)	Erro Abs (%)	Nome	Concent (%)	Erro Abs (%)
1	Na ₂ O	0,386		Na ₂ O	0,395		Na ₂ O	0,394	
2	Al ₂ O ₃	23.374		Al ₂ O ₃	22.968		Al ₂ O ₃	23.792	
3	SiO ₂	45.602		SiO ₂	45.225		SiO ₂	45.466	
4	SO ₃	9.572		P ₂ O ₅	0,465		SO ₃	9.060	
5	K ₂ O	0,018		SO ₃	8.431		K ₂ O	0,022	
6	CaO	0,052		K ₂ O	0,020		CaO	0,067	
7	TiO ₂	0,205		CaO	0,053		TiO ₂	0,186	
8	V	0,126		TiO ₂	0,194		Fe ₂ O ₃	0,335	
9	Fe ₂ O ₃	0,319		V	0,132		Co	0,012	
10	Co	0,009		Fe ₂ O ₃	0,314		Ni	0,269	
11	Ni	0,292		Co	0,008		Zn	0,005	
12	Zn	0,004		Ni	0,273		Zr	0,009	
13	Ga	0,003		Zn	0,004		La	1.486	
14	Zr	0,009		Zr	0,009		Ce	0,053	
15	Cs	0,010		La	1.545		Sr	0,004	
16	La	1.662		Ce	0,052		C	18.840	
17	Ce	0,072		Sr	0,003				
18	Sr	0,003		C	19.910				
19	C	18.280							

	J			K			L		
	Nome	Concent (%)	Erro Abs (%)	Nome	Concent (%)	Erro Abs (%)	Nome	Concent (%)	Erro Abs (%)
1	Na ₂ O	0,410		Na ₂ O	0,406		Na ₂ O	0,430	
2	Al ₂ O ₃	23.669		Al ₂ O ₃	24.063		Al ₂ O ₃	25.224	
3	SiO ₂	43.813		SiO ₂	44.386		SiO ₂	43.992	
4	P ₂ O ₅	0,550		P ₂ O ₅	0,682		P ₂ O ₅	0,780	
5	SO ₃	8.949		SO ₃	8.441		SO ₃	7.952	
6	K ₂ O	0,028		K ₂ O	0,025		K ₂ O	0,022	
7	CaO	0,049		CaO	0,062		CaO	0,059	
8	TiO ₂	0,176		TiO ₂	0,202		TiO ₂	0,185	
9	V	0,149		V	0,145		V	0,157	
10	Fe ₂ O ₃	0,386		Fe ₂ O ₃	0,377		Fe ₂ O ₃	0,393	
11	Co	0,008		Co	0,012		Co	0,008	
12	Ni	0,264		Ni	0,273		Ni	0,271	
13	Zr	0,010		Zn	0,004		Zr	0,009	
14	Ag	0,017		Zr	0,009		Ag	0,019	
15	Sb	0,010		Sb	0,009		Sb	0,012	
16	La	1.756		La	1.829		La	2.114	
17	Ce	0,053		Ce	0,059		Ce	0,091	
18	Sr	0,003		Sr	0,002		Sr	0,003	
19	C	19.700		Ru	0,113		C	18.280	
20				C	18,9				

	M			N		
	Nome	Concent (%)	Erro Abs (%)	Nome	Concent (%)	Erro Abs (%)
1	Na ₂ O	0,375		Na ₂ O	0,432	
2	Al ₂ O ₃	25.585		Al ₂ O ₃	26.008	
3	SiO ₂	45.027		SiO ₂	44.243	
4	P ₂ O ₅	0,769		P ₂ O ₅	0,836	
5	SO ₃	7.341		SO ₃	7.259	
6	K ₂ O	0,022		K ₂ O	0,023	
7	CaO	0,071		CaO	0,070	
8	TiO ₂	0,183		TiO ₂	0,174	
9	V	0,167		V	0,173	
10	Fe ₂ O ₃	0,469		Fe ₂ O ₃	0,459	
11	Co	0,011		Co	0,013	
12	Ni	0,288		Ni	0,301	
13	Ga	0,004		Zr	0,011	
14	Zr	0,009		Ag	0,020	
15	Ag	0,023		Cs	0,007	
16	Sb	0,015		La	2.698	
17	La	2.370		Ce	0,228	
18	Ce	0,076		Sr	0,003	
19	Sr	0,003		C	17.040	
20	C	19,19				